ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

FORTGEFÜHRT VON

K. F. BONHOEFFER

NEUE FOLGE

UNTER MITWIRKUNG VON

H. DE BOER-Geleen (Holland), H. BRAUNE-Hannover, G. BRIEGLEB-Würzburg, G. CHAUDRON-Paris, A. CHRISTIANSEN-Kopenhagen, ST. CLAESSON-Uppsala, K. CLUSIUS-Zürich, E. CREMER-Innsbruck, CRUSE-Clausthal, J. EGGERT-Zürich, H. EYRING-Salt Lake City, W. GROTH-Bonn, P. GÜNTHER-arlsruhe, P. HARTECK-Troy, N. Y., H. HARTMANN-Frankfurt am Main, O. HASSEL-Blindern, Oslo, HAUFFE-Frankfurt/Main-Hoechst, K. F. HERZFELD-Washington, D. C., J. HORIUTI-Sapporo (Japan), JENCKEL-Aachen, G. B. KISTIAKOWSKY-Cambridge, Mass., G. KORTÜM-Tübingen, O. KRATKY-Graz, KUHN-Marburg, W. KUHN-Basel, E. LANGE-Erlangen, M. MAGAT-Paris, H. MARK-Brooklyn, N. Y., MARTIN-Kiel, R. MECKE-Freiburg, G. NATTA-Milano, K. NEUMANN-Gießen, W. NODDACK-Bam-rg, R. G. W. NORRISH-Cambridge (England), L. ONSAGER-New Haven, Conn., S. R. PALIT-Calcutta. PAULING-Pasadena, Cal., I. PRIGOGINE-Brüssel, G. SARTORI-Triest, K. SCHÄFER-Heidel-rg, G. SCHEIBE-München, G. SCHMID-Köln, G. V. SCHULZ-Mainz, H. STAUDE-Frankfurt am Main, N. STRANSKI-Berlin, R. SUHRMANN-Hannover, Z. G. SZABÓ-Szeged, H. S. TAYLOR-Princeton, N.J., J. W. VERWEY-Eindhoven (Holland), C. WAGNER-Göttingen, E. WICKE-Münster, H. WITTE-Darmstadt

HERAUSGEGEBEN VON

TH. FÖRSTER, W. JOST, G.-M. SCHWAB

BAND 24

MIT 178 ABBILDUNGEN IM TEXT

FRANKFURT AM MAIN 1960

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 24

Heft 1 und 2

Ausgegeben im April 1960

H.-H. Perkampus, Fluoreszenzmessungen an dünnen Filmen aromatischer Kohlenwasserstoffe. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. 12. 59.) 1

W. A. Pliskin and *R. P. Eischens*, Infrared Spectra of Hydrogen and Deuterium Chemisorbed on Platinum. With 4 figures. (Received December 22, 1959.) 11

R. Matejec, Untersuchungen über den Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit und der Photoleitfähigkeit organischer Farbstoffe (Photographische Sensibilisierungs- und Desensibilisierungsfarbstoffe). Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 14. 12. 59.) 24

G. Briegleb und *J. Czekalla*, Die Intensität von Elektronenüberführungsbanden in Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 6. 11. 59.) 37

H. Gentsch, Analyse der Restgase über im Ultrahochvakuum aufgedampften Metallfilmen mit Hilfe des Omegatrons. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. 12. 59.) 55

J. Block und *H. Kral*, Die Wirkung elektrischer Felder auf den katalytischen Zerfall der Ameisensäure. (Eingegangen am 7. 1. 60.) 66

G. Wedler, Elektronische Wechselwirkung und Adsorptionswärme bei der Chemisorption von Gasen an aufgedampften Metallfilmen. I. Adiabatisches Kalorimeter zur gleichzeitigen Messung von Adsorptionswärme und Filmwiderstand. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 11. 1. 60.) 73

K. Schwabe und *G. Gebhardt*, Beiträge zur Kinetik und zum Mechanismus der additiven Dunkelchlorierung des Benzols. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 1. 2. 60.) 87

S. Peter und *K. Reinhartz*, Das Phasengleichgewicht in den Systemen H_2-*n*-Heptan, H_2-Methylcyclohexan und H_2-2,2,4-Trimethylpentan bei höheren Drucken und Temperaturen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 25. 1. 60.) 103

G.-M. Schwab und *E. Killmann*, Zum Mechanismus des Wasserstoff-Deuterium-Austausches an Nickel. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. 12. 59.) 119

K. Schäfer und *F. J. Rohr*, Kalorische Untersuchungen an Mischungen von Aceton mit Normal-Kohlenwasserstoffen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 22. 12. 59.) 130

A. Küssner und *E. Wicke*, Eine Palladium-Membran als Wasserstoff-Diffusionsanode. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. 2. 60.) 152

Buchbesprechungen

Handbuch der Physik, Band 12: Thermodynamik der Gase 163

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben vom Gmelin-Institut, Frankfurt a. M., System Nr. 5, Fluor; Ergänzungsband 164

Heft 3 und 4

Ausgegeben im Mai 1960

G. Schneider, Verdampfungsgleichgewichte in Kohlenwasserstoff—Anilin-Systemen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. 9. 59.) 165

Valentin Zanker und *Arnold Wittwer*, Tieftemperaturabsorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektren der Monohydroxyacridine, ein Beitrag zu deren Tautomerie und zum Bindungsproblem des Acridons und 9-Aminoacridins. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 9. 10. 59.) 183

Bruno Predel, Die Zustandsbilder Gallium—Wismut und Gallium—Quecksilber, Vergleich der Koexistenzkurven mit den Theorien der Entmischung. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. 10. 59.) 206

A. Münster und *K. Sagel*, Über die Atomanordnung in festem Zustand des Systems Aluminium—Zink. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 10. 10. 59) 217

H. Strehlow, Der Einfluß von Wasser auf die Äquivalentleitfähigkeit von *HCl* in Methanol. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 21. 10. 59.) 240

W. Bulang, W. Groth, I. Jordan, W. Kolbe, E. Nann und *K. H. Welge*, Über das Trennpotential thermisch gesteuerter Gegenstrom-Gaszentrifugen. II. Unsymmetrischer Trennprozeß. Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 7. 11. 59.) 249

Hans Schmidt, Das thermodynamische Verhalten des flüssigen Systems *Ar—Kr*. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. 8. 59.) 265

F. N. Hooge, Relation between Electronegativity and Energy Bandgap. With 3 figures. (Received November 9, 1959.) 275

Buchbesprechung

J. C. Jungers mit *J. C. Balacéanu, F. Coussemant, F. Eschard, A. Giraud, M. Hellin, J. Leprince* und *G. E. Limido*, Cinétique Chimique Appliquée 283

Heft 5 und 6

Ausgegeben im Juni 1960

H. Martin, W. Meise und *E. Engelmann*, Über die Kinetik der Reaktion des Dichlormonoxyds mit Stickstoffdioxyd in der Gasphase und im flüssigen Kondensat. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 26. 3. 60.) 285

W. Hoffmann und *F. W. Seemann*, Die Oberflächenspannung von Schwefelsäure-Wasser-Gemischen im Temperaturbereich von 15 bis 25°C. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. 11. 59.) 300

H. L. Schläfer, O. Kling, L. Mähler und *H. P. Opitz*, Kinetische Untersuchungen an Chrom(III)-Komplexen. 5. Kinetik und Mechanismus der Aquotisierung des Äthylendiamindioxalato-Chrom(III)-Komplexions in wäßriger perchlorsaurer Lösung. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 1. 12. 59.) 307

K. C. Salooja, The Role of Peroxides in the Combustion of Hydrocarbons: Effect of di-*t*-Butyl Peroxyde on the Different Pre-Flame Stages of Methylcyclohexane and Benzene. With 2 figures. (Received December 12, 1959.) 337

A. Bielański, J. Dereń, J. Haber und *J. Słoczyński*, Die elektrische Leitfähigkeit des *NiO*-Katalysators während der Oxydation von *CO* zu CO_2. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 27. 10. 59.) 345

G. Briegleb und *H. Delle*, Reflexionsspektroskopische Untersuchungen an Komplexisomeren. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 11.12.59.) 359

A. Kreutzberger, Infrarot-Untersuchungen zur Struktur der Kondensationsprodukte und Salze von Amidinen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. 12. 59.) 368

H. Gerischer und *F. Beck*, Über den Anteil der Defektelektronen an der anodischen Auflösung von Germanium. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 22. 12. 59.) 378

G. V. Schulz, H. Inagaki und *R. Kirste*, Zur phänomenologischen und statistischen Thermodynamik von Polymerlösungen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 31. 12. 59.) 390

E. Nikolaiski, Über die Oxydation von Titancarbid. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 25. 2. 60.) 405

H. Rickert, Zur Fehlordnung in Silbersulfid. Mit 1 Abbildung. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 2. 4. 60.) 418

Buchbesprechungen

H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie 422

Howard K. Schachman, Ultracentrifugation in Biochemistry 423

R. Brdička, Grundlagen der Physikalischen Chemie 423

Berichtigungen zu Band 23, Seite 241, 242 und 435 425

Autorenregister zu Band 24 426

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 1—10 (1960)

Fluoreszenzmessungen an dünnen Filmen aromatischer Kohlenwasserstoffe

Von

H.-H. PERKAMPUS

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover

Herrn Prof. Dr. R. Suhrmann zum 65. Geburtstag ergebenst gewidmet

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 22. 12. 59)

Es wird über eine Methode berichtet, bei der das Prinzip der ULBRICHTschen Kugel zur Messung der Fluoreszenzemission dünner im Hochvakuum hergestellter Filme aromatischer Kohlenwasserstoffe angewandt wird.

Mit dieser Anordnung wurden die Fluoreszenzspektren dünner Filme von Anthracen, Tetracen, Pyren und Perylen bei Raumtemperatur gemessen und mit ihren Lösungsspektren verglichen. Die dabei beobachteten Abweichungen werden kurz diskutiert.

Bei den Untersuchungen der Absorptionsspektren dünner Filme aromatischer Kohlenwasserstoffe im ultra-violetten und sichtbaren Spektralbereich hatte sich gezeigt, daß gegenüber den Lösungsspektren und teilweise auch den Kristallspektren starke Abweichungen zu beobachten waren[1,2]. Diese Abweichungen konnten qualitativ Dispersionskräften zugeschrieben werden, die im Film, wegen des geringen Abstandes der Moleküle, außerordentlich stark in Erscheinung treten können[2]. Es lag daher nahe auch die Fluoreszenzspektren dünner Filme dieser Kohlenwasserstoffe zu untersuchen, da sich die hier ergebenden Änderungen gegenüber dem Fluoreszenzspektrum in Lösung in Verbindung mit dem Absorptionsspektrum der dünnen Filme Rückschlüsse auf die Wechselwirkung der im festen Zustand angeregten Moleküle zulassen sollten.

[1] H.-H. PERKAMPUS, Z. physik. Chem. Neue Folge **13** (1957) 278.
[2] H.-H. PERKAMPUS, Z. physik. Chem. Neue Folge **19** (1959) 206.

In der vorliegenden Arbeit soll zunächst über die angewandte Methode und die Fluoreszenzspektren einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe im festen Zustand berichtet werden.

I. Die Untersuchungsmethode

Während bei der Untersuchung der Lichtabsorption dünner Filme eine kleine Fläche benötigt wird, die mindestens dem Querschnitt des angenähert parallelen Strahlenbündels des Spektralphotometers entsprechen muß, sollte für Fluoreszenzuntersuchungen eine möglichst große Fläche zur Verfügung stehen, deren Emission weitgehend der Messung zugeführt werden kann. Die günstigsten Bedingungen werden dann vorliegen, wenn die Fluoreszenz an der Innenfläche einer kleinen ULBRICHTschen Kugel durch Vielfachreflexion des Erregerlichtes angeregt wird. Diese Methode entspricht dann derjenigen, die von G. BERGMANN vor einiger Zeit für die Aufnahme von RAMAN-Spektren entwickelt wurde[3].

Für die Untersuchungen wurden daher Kugeln aus Duranglas mit einem Außendurchmesser von etwa 29 mm und einer Wandstärke von etwa 0,5 mm benutzt, an die ein Glasrohr von 8 bis 10 mm Weite angesetzt war. Für die innere Oberfläche der Kugeln ergeben sich somit etwa 24 cm². Als Halterung dient ein Messingblock, der zu diesem Zweck mit einer Bohrung von 30 mm versehen ist, die an ihrem unteren Teil halbkugelförmig ausgebildet ist. Nach Einsetzen der Kugel kann von oben ein an seinen Enden ebenfalls halbkugelförmig ausgebildetes zweiteiliges Paßstück übergeschoben werden. In den Messingblock sind zur Einstrahlung des Erregerlichtes und zur Ausstrahlung des Fluoreszenzlichtes zwei um 45° gegeneinander versetzte längliche Öffnungen eingefräst. Die Größe dieser Öffnungen beträgt 4×12 mm. Das untere Drittel des Messingblocks ist als Hohlraum ausgebildet und dient zur Temperierung des gesamten Blocks. In Abb. 1a ist ein Längsschnitt durch die Halterung dargestellt. Der Zwischenraum zwischen Kugel und Messingwandung ist mit Magnesiumoxyd ausgefüllt, das bereits bei leichtem Anpressen an der Metallwandung haften bleibt.

Der übrige Teil der Apparatur besteht in einer für die Aufnahme von Fluoreszenzspektren allgemein üblichen 45°-Anordnung. Als Erregerlicht wird aus einem Quecksilberbrenner Typ ST 40 der Firma Heraeus mit einem 2 mm dicken Filter UG 11 im wesentlichen das Linientriplett 366 mμ ausgefiltert. Die zur Abbildung des Erregerlichtes und Fluoreszenzlichtes benutzten Quarzlinsen waren zur bequemen Justierung in Novoflex-Balgengeräte eingebaut, wodurch gleichzeitig die Abschirmung gegen Fremdlicht erreicht wurde. Zur spektralen Zerlegung des Fluoreszenzlichtes dient ein Doppelmonochromator

[3] G. BERGMANN und G. THIMM, Naturwissenschaften **45** (1958) 359; G. BERGMANN, Rev. Universelle des Mines 9. Série. **15** (1959) 484.

Typ MM 12 der Firma C. Zeiss, dessen Glasprismen für Untersuchungen im UV leicht gegen Quarzprismen ausgewechselt werden können. Hieran schließt sich ein Multiplier Typ 1 P 21 der Firma RCA, der mit einem stabilisierten Netzgerät der Firma Knott, München, betrieben wird. Als Nachverstärker wird ein Nano-Amperemeter der Firma Siemens benutzt, an das ein Drehspultintenschreiber angeschlossen ist. Monochromator- und Schreibmotor werden synchron geschaltet. Die Registriergeschwindigkeit dieser Anordnung beträgt etwa

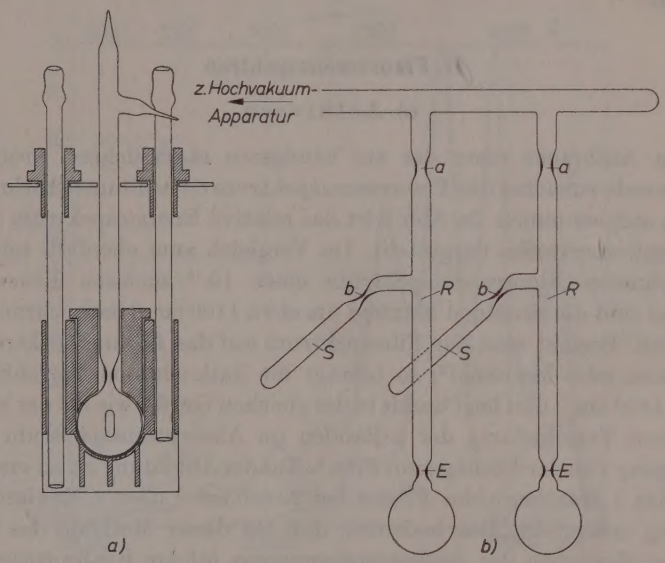


Abb. 1
a) Längsschnitt durch die Küvette und Halterung; b) Vorbereitung der Küvetten

5 Minuten für den Bereich von 15000 bis 27000 cm^{-1}. Je nach Fluoreszenzintensität der Filme schwankten die Spaltöffnungen bei konstanten Verstärkungsbedingungen zwischen 0,08 und 0,25 mm. Unter diesen Bedingungen beträgt der Vollausschlag des Schreibers 300 nano-Amp.

Die Apparatur war mit einer Wolframbandlampe Typ Wi 35 der Firma Osram bekannter Farbtemperatur geeicht worden. Die mitgeteilten Fluoreszenzspektren sind daher relative Energiespektren, die jeweils auf das Fluoreszenzmaximum normiert sind.

Die untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden durch Umkristallisieren und Chromatographieren gereinigt.

Für die Vorbereitung der Versuche wurden die Duranglaskugeln (vgl. Abb. 1 b) an eine Hochvakuumapparatur angesetzt. In einen seitlichen Ansatzstutzen *S* wurde vorher die zu untersuchende Substanz eingefüllt. Nach längerem Evakuieren wurde die Substanz aus dem Stutzen *S* in das breite Rohr *R*

oberhalb der Kugel sublimiert, der Stutzen an der Stelle b abgeschmolzen und nach weiterem Evakuieren bei einem Druck von etwa 10^{-6} Torr die Kugelküvette an der Stelle a abgeschmolzen. Der Substanzfilm, der sich im Rohr R befindet, wurde dann langsam in die Kugel sublimiert, wobei sich die Verengung E für die Herstellung eines gleichmäßigen Filmes als sehr zweckmäßig erwies. Bei sehr dicken Filmen konnte durch einen heißen Glasstab sehr leicht ein Fenster, das der Größe der Austrittsöffnung im Messingblock entsprach, freisublimiert werden.

II. Fluoreszenzspektren

a) Anthracen

Da Anthracen einer der am häufigsten untersuchten Aromaten ist[4], wurde zunächst das Fluoreszenzspektrum eines dünnen Anthracenfilmes aufgenommen. In Abb. 2 ist das relative Energiespektrum dieses Kohlenwasserstoffes dargestellt. Im Vergleich zum ebenfalls mit eingezeichneten Fluoreszenzspektrum einer 10^{-4} molaren Lösung in Benzol sind die einzelnen Maxima um etwa 1100 cm^{-1} bathochrom verschoben. Bezieht man das Filmspektrum auf das Lösungsspektrum in n-Hexan oder Methanol[5], so beträgt die bathochrome Verschiebung etwa 1450 cm^{-1} und liegt damit in der gleichen Größe, wie bei der bathochromen Verschiebung der p-Banden im Absorptionsspektrum beim Übergang von der Lösung zum Film[1]. Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß das 1. Maximum des Filmes bei 23650 cm^{-1} dem 2. Maximum in Lösung entspricht. Das bedeutet, daß bei dieser Methode das kurzwellige Maximum der Anthracenfluoreszenz infolge Reabsorption des Fluoreszenzlichtes vollständig verschwunden ist. Man erkennt dies deutlich, wenn die Fluoreszenzspektren bei unterschiedlicher Filmdicke aufgenommen werden. Bei dünnen Filmen (etwa 1000 Å Filmdicke) ist im Bereich zwischen 24000 und 25000 cm^{-1} eine Schulter zu erkennen, die dem kurzwelligen Fluoreszenzmaximum entspricht. Die Lage dieses Maximums kann auf Grund des Abstandes der einzelnen Maxima auf 24700 bis 24800 cm^{-1} extrapoliert werden. Die Differenz zwischen langwelligstem Absorptionsmaximum bei 25200 cm^{-1} und dem kurzwelligsten Fluoreszenzmaximum beträgt daher etwa 400 cm^{-1} bei Raumtemperatur. Die Lage der einzelnen Maxima mit 23650, 22450

---

[4] Vgl. Th. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Göttingen 1952; G. Kortüm und G. Finckh, Z. physik. Chem., Abt. B **52** (1942) 263.

[5] G. B. Banerja und B. Mishra, Z. Physik **106** (1937) 669; G. Kortüm und W. Hess, Z. physik. Chem. Neue Folge **19** (1959) 142.

und 31250 cm^{-1} stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit den Angaben anderer Autoren überein[6].

Die Maxima bei 20250 und 18850 cm^{-1} dürften auf trotz chromatographischer Reinigung vorhandene Spuren von Tetracen zurückzuführen sein, die sich im Fluoreszenzspektrum des Filmes stärker bemerkbar machen als in Lösung.

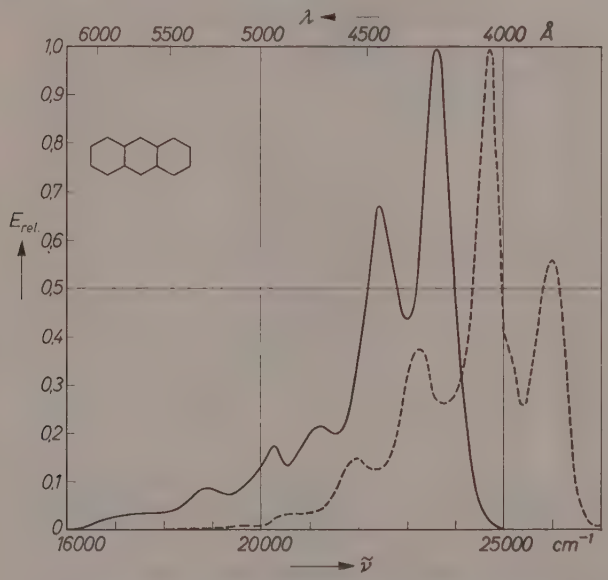


Abb. 2. Fluoreszenzspektrum des Anthracens.
------- Lösung 10^{-4} molar in Benzol, ——— Film; Raumtemperatur

b) Tetracen

Das Fluoreszenzspektrum dieser Verbindung im festen Zustand ist in Abb. 3 dargestellt. Zum Vergleich ist das Lösungsspektrum in Benzol (1) und einer Lösung von Tetracen in Anthracen mit dem Molenbruch $\gamma_T = 0{,}193$ (2) mit angegeben. Das Fluoreszenzspektrum des Filmes (3) zeigt eine starke bathochrome Verschiebung gegenüber den Fluoreszenzspektren (1) und (2), sowie eine starke Verbreiterung des gesamten Spektrums. Es muß dabei jedoch bemerkt werden, daß die Fluoreszenzintensität des Maximums in Kurve (2) etwa einhundertmal so groß ist, wie die des reinen Tetracenfilmes. Ohne Änderung der

[6] K. H. Hardtl und A. Scharmann, Z. Naturforsch. 12a (1957) 705.

Verstärkungsbedingungen bedeutete dies eine starke Vergrößerung der Spaltbreite für die Aufnahme des Fluoreszenzspektrums des reinen Filmes. Aus der Form der Spektren ist zu schließen, daß das Maximum des reinen Filmes dem 2. Maximum des Lösungsspektrums entspricht. Die bathochrome Verschiebung gegenüber dem Lösungsspektrum in

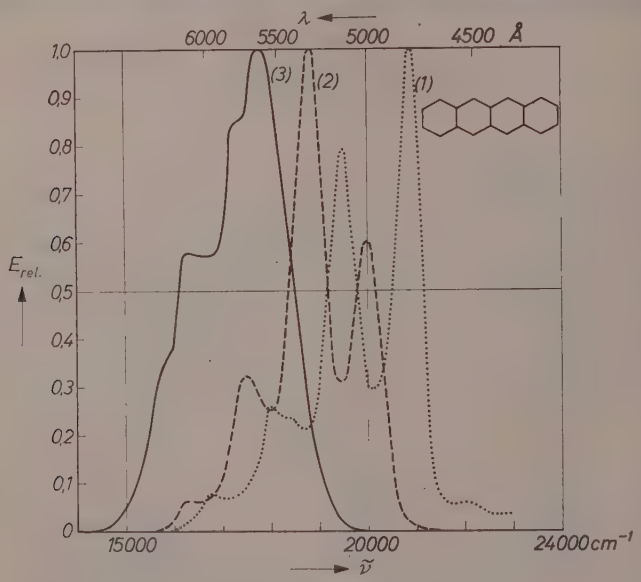


Abb. 3. Fluoreszenzspektrum des Tetracens.
····· Lösung 10^{-4} molar in Benzol, ------ Tetracen in Anthracen, $\gamma = 0{,}193$, ——— Film; Raumtemperatur

Benzol beträgt daher auf dieses Maximum bezogen 1800 cm^{-1} und liegt bei Berücksichtigung von Hexan oder Methanol als Lösungsmittel mit etwa 2100 cm^{-1} wieder in der Größe der bathochromen Verschiebung, die auch bei dem Absorptionsspektrum beobachtet wurde[2]. Daß diese Zuordnung richtig ist, erkennt man auch an den Fluoreszenzspektren des in Anthracen gelösten Tetracens, bei denen der Molenbruch des Tetracens vergrößert wurde. Die Intensität des kurzwelligsten Maximums bei 20200 cm^{-1} nimmt, wie Abb. 4 erkennen läßt, bei konstant gehaltenen Versuchsbedingungen mit dem Molenbruch ab. Zugleich erfolgt eine bathochrome Verschiebung dieses Maximums um 200 cm^{-1}; beides eine Folge der Reabsorption, die im reinen Film besonders stark ist.

Das Fluoreszenzspektrum des reinen Filmes hat hinsichtlich der Lage des Maximums Ähnlichkeit mit dem von Wolff mitgeteilten Fluoreszenzspektrum des in Naphthalin gelösten Tetracens bei hoher Tetracenkonzentration. Dort deutet sich auch bereits die Ausbildung eines strukturloseren Fluoreszenzspektrums an[7].

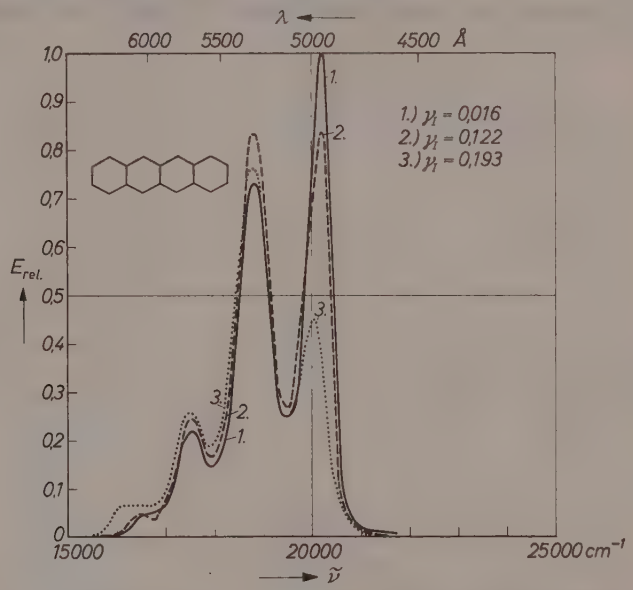


Abb. 4. Fluoreszenzspektrum von Tetracen in Anthracen gelöst, Film bei verschiedenen Tetracen-Molenbrüchen; Raumtemperatur

c) Pyren

Das in Abb. 5 dargestellte Fluoreszenzspektrum eines Pyrenfilmes zeigt gegenüber dem Lösungsspektrum in Benzol eine starke Verbreiterung und vollständiges Verschwinden der Feinstruktur, die im Lösungsspektrum außerordentlich stark ausgeprägt ist, wie die Abb. 5 ebenfalls erkennen läßt. Die bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzmaximums des Filmes gegenüber dem der Lösung in Benzol ist außerordentlich groß und beträgt bezogen auf die Mitte des Lösungsspektrums bei 26 000 cm^{-1} etwa 4400 cm^{-1}. Das Maximum des Filmes liegt bei 21 550 cm^{-1} entsprechend 4645 Å und liegt damit fast genau in

[7] H. Ch. Wolf, Z. Physik **139** (1954) 318.

der Mitte zwischen der Angabe für den Pyrenkristall[8] und dem von TH. FÖRSTER angegebenem Maximum des im Anregungszustand gebildeten Dimeren in Lösung[9].

d) Perylen

Das Fluoreszenzspektrum eines Perylenfilmes ist zusammen mit dem Lösungsspektrum in Benzol in Abb. 6 dargestellt. Gegenüber

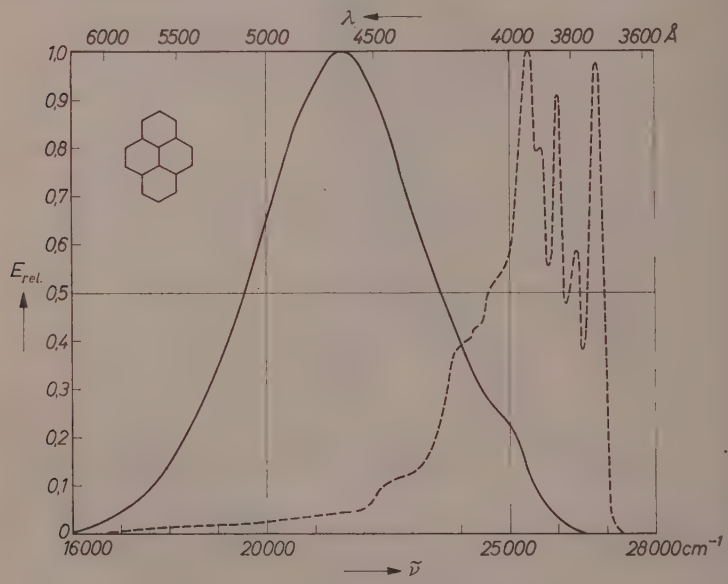


Abb. 5. Fluoreszenzspektrum des Pyrens,
------- Lösung 10^{-4} molar in Benzol, ——— Film; Raumtemperatur

letzterem zeigt das Filmspektrum eine außerordentlich starke bathochrome Verschiebung, sowie Verlust der Struktur. Dem Maximum des Filmes bei 16425 cm^{-1} entspricht das zweite Maximum des Lösungsspektrums bei 21250 cm^{-1}. Hierauf bezogen beträgt die bathochrome Verschiebung 4775 cm^{-1}. Für das Auge macht sich dies darin bemerk-

[8] S. C. GANGULY and N. K. CHOUDBURY, J. chem. Physics **21** (1953) 534.

[9] TH. FÖRSTER und K. KASPER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 976.

bar, daß die Farbe der Perylenfluoreszenz im festen Zustand gelb ist, während sie in Lösung blau ist. Die einzelnen Maxima des Lösungsspektrums sind im Fluoreszenzspektrum des Filmes nur noch als Schultern zu erkennen.

Die Verminderung der Intensität des kurzwelligen Fluoreszenzmaximums im Film kann auf Grund der starken bathochromen

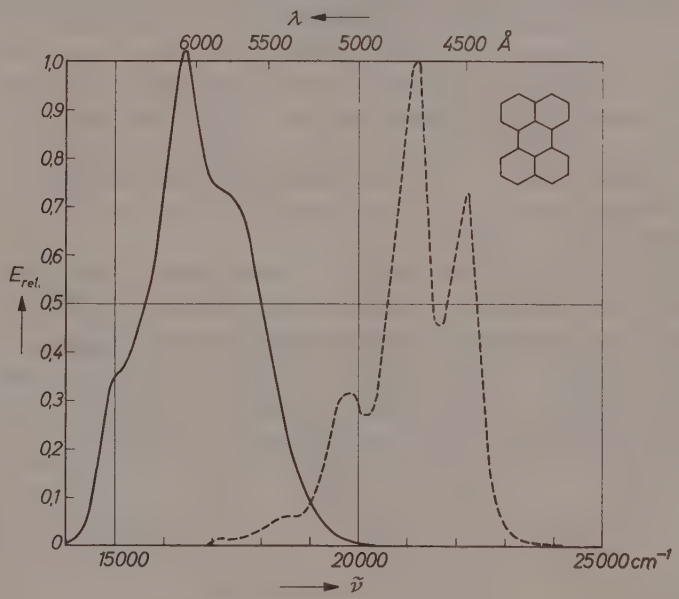


Abb. 6. Fluoreszenzspektrum des Perylens,
------- Lösung 10^{-4} molar in Benzol, ——— Film; Raumtemperatur

Verschiebung in diesem Film nicht durch eine Reabsorption verursacht sein, sondern wird auf eine spezielle Eigenschaft des Perylenfilmes zurückzuführen sein.

III. Zusammenfassung

Die hier mitgeteilten Fluoreszenzspektren dünner Filme von Anthracen, Tetracen, Pyren und Perylen lassen erkennen, daß bei den Fluoreszenzspektren der Filme aromatischer Kohlenwasserstoffe zum Teil andere Verhältnisse als bei den Absorptionsspektren dünner Filme

vorliegen können. Bei den Fluoreszenzspektren der Filme von Anthracen und Tetracen zeigen sich die gleichen Abweichungen gegenüber dem gelösten Zustand, wie sie bei den Absorptionsspektren früher diskutiert wurden[2]. Dagegen zeigen Pyren und Perylen außerordentlich starke bathochrome Verschiebungen im Fluoreszenzspektrum ihrer dünnen Filme gegenüber dem der Lösung, obwohl die entsprechenden Absorptionsspektren der dünnen Filme dieser Verbindungen nur geringe Abweichungen gegenüber dem Absorptionsspektrum in Lösung zeigten[2]. Bei diesen Verbindungen scheint daher die zwischenmolekulare Wechselwirkung im Grundzustand, die sich im Absorptionsspektrum z.B. bei den Acenen beobachten läßt, sehr gering zu sein, während im Anregungszustand außerordentlich starke Effekte auftreten können, wie ja auch aus den Untersuchungen von Th. Förster und Mitarbeitern über die Konzentrationsabhängigkeit der Pyrenfluoreszenz in Lösung hervorgeht.

Es ist daher ein Ziel der weiteren Untersuchungen, diese Effekte an anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen näher zu studieren.

Herrn Prof. Dr. Suhrmann möchte ich für das Interesse an dieser Arbeit herzlich danken. Ein besonderer Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Fraunhofer-Gesellschaft, München, durch deren Unterstützung diese Untersuchungen ermöglicht wurden.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 11—23 (1960)

Infrared Spectra of Hydrogen and Deuterium Chemisorbed on Platinum

By

W. A. Pliskin and R. P. Eischens

Texaco Research Center, Beacon, New York, P. O. Box 509

Dedicated to Professor Dr. R. Suhrmann on his 65 th birthday

With 4 figures

(Received December 22, 1959)

In previous work bands attributable to hydrogen chemisorbed on metals were not observed despite many attempts to detect them[1]. Although the "negative" nature of this evidence was realized, it was tentatively interpreted to mean that chemisorbed hydrogen is not covalently bonded to single surface metal atoms in structures of the type, $M-H$. In the work to be described here, bands attributable to hydrogen chemisorbed on carriersupported platinum were observed. This shows that the above interpretation must be modified for some cases.

I. Experimental Procedure

The experimental methods used in observing spectra of molecules chemisorbed on supported-metal samples have been described previously[2]. The alumina-supported platinum samples were prepared by impregnating Alon-C with chloroplatinic acid solutions of such concentration as to give 9.1 wt $^0/_0$ platinum after reduction. These samples chemisorbed one molecule of carbon monoxide for every two atoms of platinum (this refers to total platinum, not only that on the surface). This high carbon monoxide chemisorption incidates the average particle size of the platinum is in the 15 to 20 A range.

[1] R. P. Eischens and W. A. Pliskin, "Advances in Catalysis" Academic Press Inc., Vol. X.

[2] R. P. Eischens, S. A. Francis and W. A. Pliskin, J. physic. Chem. 60 (1956) 194.

II. Results and Discussion

A. Spectra of Hydrogen and Deuterium Adsorbed on Supported Platinum

The spectrum of hydrogen chemisorbed on γ alumina-supported platinum is shown in Fig. 1. Spectrum (A) was observed with a hydrogen pressure of 40 cm. and a sample temperature of 35 °C. These experimental conditions are illustrated because at 35 °C the intensity of the bands is a function of the pressure up to about 40 cm. Above this

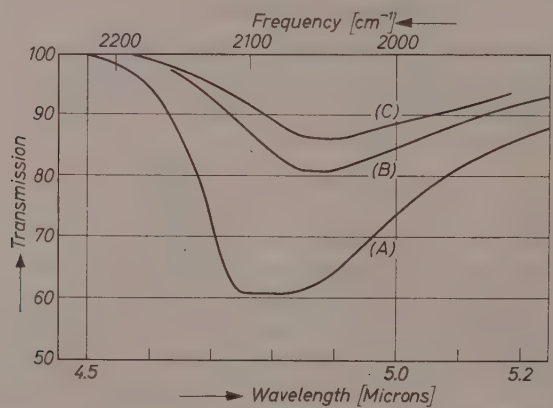


Fig. 1. Hydrogen chemisorbed on platinum. (A) at 35° and 40 cm; (B) after evacuation of A at 35°; (C) at 350° and 40 cm

pressure the intensity of the bands is not sensitive to further pressure increases up to 76 cm. Spectrum (B) was observed after evacuation (of A) at 10^{-4} mm for 10 minutes at 35 °C. Spectrum (C) was observed at 350 °C with a hydrogen pressure of 40 cm Hg. A band was found at 4.86 μ in A, B and C while A also has a stronger band at 4.74 μ. In subsequent discussion the species producing the band at 4.74 μ will be referred to as weakly bonded while the species giving the band at 4.86 μ will be referred to as strongly bonded.

The spectrum of deuterium chemisorbed on the same sample is shown in Fig. 2. Spectrum A was observed at 35 °C with a deuterium pressure of 40 cm. Spectrum (B) was observed at 350 °C with a deuterium pressure of 40 cm. The deuterium spectra show a band at 6.60 μ due to the weakly bonded form and at 6.76 μ due to the strongly

bonded form. Thus both forms of chemisorbed hydrogen give a deuterium isotope shift of 1.39.

The spectrum of hydrogen chemisorbed on silica-supported platinum was also observed. The bands were not as intense as those shown in Fig. 1 and 2. Since the band positions for silica-supported samples are the same as those for hydrogen on alumina-supported platinum the former will not be discussed separately.

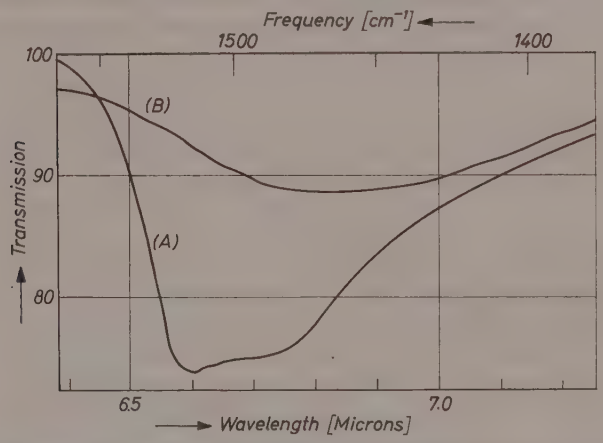


Fig. 2. Deuterium chemisorbed on platinum (A) at 35° and 40 cm; (B) at 350° and 40 cm

In previous work, after reduction in hydrogen a band was observed at 4.9 μ which was attributed to chemisorbed *CO* present as an impurity[1]. It should be pointed out that this band is still attributed to chemisorbed *CO* and is not one of the bands being discussed in the present paper.

B. Expected Position of a *Pt–H* Stretching Band

The only reported infrared studies of platinum-hydrogen bonds are those of Chatt, Duncanson, and Shaw who found *Pt–H* stretching bands in the 4.5 to 4.9 μ region for complex hydrides of platinum[3]. Before this information was available, an estimate of where bands due to hydrogen chemisorbed on platinum might be expected was made on

[3] J. Chatt, L. A. Duncanson and B. L. Shaw, Proc. chem. Soc. (1957) 343.

the basis of a relationship between the ionization potential of *Pt* and the the force constant of *Pt—H* bonds for a hypothetical *Pt—H* dimeric molecule. These calculations, which predicated that platinum-hydrogen bonds would be found near 4.8 μ, are illustrated below because of their general interest even though they are no longer necessary in view of experimental results from the complex platinum hydride studies.

The prediction of the position of the platinum-hydrogen band in the hypothetical *Pt—H* diatomic molecule is based on a survey of the force constants of the *X—H* bonds in a large number of diatomic hydride

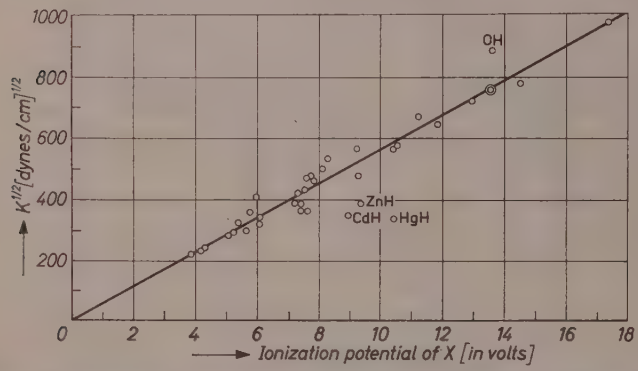


Fig. 3. Relationship between the square root of the force constant of *X—H* molecules and the ionization potential of the *X* atom

molecules. The result of this survey is plotted in Fig. 3 which shows that the square root of the force constant is directly proportional to the ionization potential of *X*. The *X—H* molecules represented in Fig. 3 are (in ascending order of the value of the ionization potential of *X*[5] those in which *X* is *Cs, Rb, K, Na, Ba, Li, Sr, In, Al, Ca, Tl, Bi, Sn, Pb, Mn, Ag, Ni, Mg, Cu, Co, Si, B, Cd, Au, Be, Zn, Hg, I, P, C, Br, Cl, H* and *D, O, N*, or *F*). This includes all of the diatomic hydrides whose frequencies are listed by HERZBERG[4].

The force constants used in Fig. 3 were calculated from these frequencies by use of the equation $\omega_e = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{M^*}}$ where ω_e is the zero-

[4] G. HERZBERG, "Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules" D. Van Nostrand and Co., Inc. (1950), p. 501, Table 39.

[5] American Institute of Physics Handbook, McGraw Hill (1957).

order frequency of vibration in cm^{-1}, c is the velocity of light in cm. sec^{-1}, k is the force constant of the $X—H$ bond in dyne cm^{-1} and M^* is the reduced mass in grams of the diatomic molecule.

The hydrides of zinc, cadmium and mercury do not fit into the general relationship but with these exceptions the average deviation is 6% and the standard deviation is 8%.

The ionization potential of platinum is 9.0 volts[5]. If it is assumed that platinum fits into the straight line relationship of Fig. 3, this indicates that the force constant of the hypothetical $Pt—H$ diatomic molecule would be $(508)^2$ dyne cm^{-1}. This corresponds to a frequency of 2090 cm^{-1} or a wavelength of 4.8 μ. The above equation relating the frequency to the force constant does not consider anharmonic terms. If the anharmonicity were similar to that found for diatomic hydrides the calculated frequency would be about 2030 cm^{-1} or 4.9 μ.

C. Bond Character

Since the electronegativity of platinum is close to that of hydrogen the platinum-hydrogen bond in the hypothetical $Pt—H$ diatomic molecule would be almost 100% covalent. However, the relationship between force constant and ionization potential applies to molecules with considerable ionic character as well as to those which are almost 100% covalent. Thus, although it is reasonable to expect that covalently chemisorbed hydrogen would produce a band near 4.9 μ, it is not possible to conclude that observation of a band at this position is proof that the band does not have an appreciable ionic contribution. Before further consideration of the specific nature of the chemisorption bond it is necessary to discuss possible reasons for the observation of two different types of chemisorbed hydrogen.

In some cases observation of a strongly and a weakly bonded form of a chemisorbed species merely reflects an underlying surface heterogeneity. On this basis the chemisorbed species has one basic structure but the strength of the bonding to the surface varies because of factors such as different crystal faces being exposed. This line of explanation is not adequate in the present case because in structures of the type $Pt—H$ the band due to the more weakly bonded hydrogen would be expected at the longer wavelength. This is contrary to the experimental observations illustrated in Fig. 1.

A second possibility is that the weakly bonded form represents two equivalent hydrogens on a single platinum atom, $H\diagdown Pt\diagup H$. If the

hydrogens are equivalent, this species would have symmetrical $H{\nwarrow}Pt{\nearrow}H$, and unsymmetrical $H{\nwarrow}Pt{\swarrow}H$, stretching vibrations. Thus, this interpretation would imply that the 4.86 μ band in (A) of Fig. 1 represents one of these vibrations rather than the vibration of the strongly bonded Pt-H. The coincidence of the 4.86 μ band representing one of the vibrations of $H{\nwarrow}Pt{\swarrow}H$ in Spectrum (A) of Fig. 1 and a single Pt—H in (B) of Fig. 1 is unlikely but not impossible. However, on some spectra where the two bands are most easily distinguished, the 4.74 μ band is much sharper than the shoulder at 4.86 μ. This is shown quite clearly in Spectra (A) and (B) of Fig. 4. Spectrum (A) was obtained on exposing an alumina-supported platinum sample to hydrogen at a pressure of 70 cm and Spectrum (B) was obtained after cooling the sample to —50 °C. Spectrum (B) shows a significant increase in the intensity of the 4.73 μ band and some sharpening of the band; whereas there is no significant change in the intensity of the shoulder at 4.86 μ. The shape of this shoulder in Spectrum (B), as in Spectrum (A), indicates the presence of only one broad band at this position. Generally there is not a large difference in the observed band widths between the symmetrical and asymmetrical stretching vibrations in an $X{<}^{Y}_{Y}$ group. Therefore since the 4.73 μ band is much sharper than the 4.86 μ band, it does not appear likely that these bands are due to symmetrical and asymmetrical stretching vibrations of a $H{\nwarrow}Pt{\swarrow}H$ group.

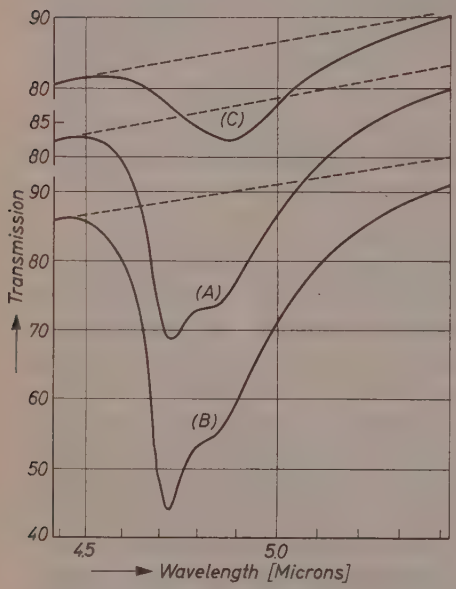


Fig. 4. Spectra of hydrogen adsorbed on alumina-supported platinum: (A) 70 cm pressure at 35 °C, (B) at —50 °C, (C) after evacuating hydrogen at —50 °C

Another possibility which was considered is that which attributes the strongly bonded form to $Pt-H$ and the weakly bonded form to the adsorbed molecule-ion $(H-H)^+$. This implies that the band at 4.74 μ is due to the hydrogen-hydrogen single electron bond rather than to a platinum-hydrogen vibration. The band for the single electron bond in the molecule-ion has not been observed but it has been quantum mechanically calculated to be at 4.6 μ[4]. Thus it would not be unreasonable to expect this band at 4.74 μ for the adsorbed molecule ion.

To test this possibility the platinum sample was exposed to a 1 : 1 mixture of H_2 and D_2 at a total pressure of one atmosphere. Mass spectrometer analysis showed that this equilibrated to 26.5% H_2, 46.3% HD and 27.1% D_2. This mixture produced only bands in the 4.8 and 6.7 μ regions similar to those shown in Fig. 1 and 2. No bands were observed which could be attributed to $(H-D)^+$. The latter would be expected in the 5.4 μ region. From this experiment it was concluded that the band at 4.74 μ is not due to a hydrogen-hydrogen single electron bond.

Before leaving the discussion of the HD experiment it is interesting to point out that no evidence for a separation factor was observed in the H_2 and D_2 chemisorption. If equal amounts were adsorbed the integrated intensities of the hydrogen and deuterium bands would be expected to be inversely proportional to the atomic masses. Applying a small correction because the analysis of the gas phase showed a slightly larger D_2 concentration one would expect an integrated intensity ratio of 1.9_8 if the amount adsorbed was not affected by an isotope effect. The measured ratio was 2.0_4.

Mignolet has studied the adsorption of hydrogen on platinum by following the change in surface potential[6]. He finds a strongly bonded form which produces a negative surface potential and a weakly bonded form which produces a positive surface potential. His weakly bonded species is removed by pumping at 20 °C. Qualitatively it appears that the two forms which he detects are the same as those observed by infrared. He attributes his strongly bonded form to covalently bonded hydrogen atoms and the weakly bonded form to hydrogen chemisorbed as molecules. He visualizes the latter as being formed by combination of newly adsorbed atoms with those originally chemisorbed in the strongly bonded form.

---

[6] J. C. P. Mignolet, J. Chim. physique **54** (1957) 19.

SUHRMANN, WEDLER, and GENTSCH have also detected two forms of chemisorbed hydrogen on thin platinum films by measuring the change in resistance and the photoelectric emission as the coverage is varied from 0.1 to more than a monolayer[7]. Both types of chemisorbed hydrogen detected by them produced positively charged surface layers. They attribute the low coverage irreversibly chemisorbed form to protons or to positively polarized atoms and the high coverage reversibly chemisorbed form to H_2^+.

The important findings of MIGNOLET and of SUHRMANN must be considered in any discussion of the nature of hydrogen chemisorbed on platinum. However, we will first consider the results of the infrared experiments as they would be interpreted if no other information were available.

The 4.86 μ and 4.74 μ bands are both attributed to $Pt—H$ vibrations. It is not possible to reconcile the position of the $Pt—H$ bands and the negative results of the HD experiment with any species which could be described as molecular hydrogen adsorbed on platinum. Thus it is concluded that both the strongly and weakly bonded forms are due to hydrogen adsorbed as atoms.

Adsorption of the weakly bonded form as atoms implies that the sum of the energy of bonding of the two atoms to the surface is about the same as the energy of the hydrogen-hydrogen bond. Thus the energy of the metal-hydrogen bonds in the weakly bonded form is estimated to be about 50 to 65 kcal. per g. atom of hydrogen.

The reversal of the expected band positions which places the band of the strongly adsorbed form at the longer wavelength can be explained in either of two ways. Both of these explanations are based on the possible structure of the strongly bonded form.

The first possibility is that the bond between the platinum and the hydrogen atom is an essentially covalent bond whose vibration frequency is shifted because the adsorbed hydrogen is influenced by platinum atoms other than the one to which it is primarily bonded. This can be illustrated as $\cdots Pt/H_s\backslash Pt/H_s\backslash\cdots$ where H_s represents strongly bonded hydrogens. The modifying effect is illustrated by the dotted lines. The mechanism of this effect, which shifts the $Pt—H$ vibration to longer wavelength, would be similar to that which produces hydrogen bonding.

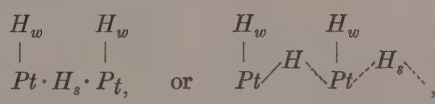
---

[7] R. SUHRMANN, G. WEDLER und H. GENTSCH, Z. physik. Chem. Neue Folge **17** (1958) 350.

The second possibility is that the strongly adsorbed hydrogen is bonded between two platinum atoms by single electron bonds as $Pt \cdot H \cdot Pt$. If the two platinum atoms are considered to be rigid, the equation, $\omega_e = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k_{eff}}{m}}$, may be applied if the effective force constant, k_{eff}, is taken to be twice the force constant of the $Pt \cdot H$ single electron bond (because one bond is compressed while the other is stretched) and m is the mass of the hydrogen atom. On this basis the 4.86 μ band leads to a force constant of $1.3 \cdot 10^5$ dynes cm^{-1} for the $Pt \cdot H$ single electron bond in the $Pt \cdot H \cdot Pt$ species. The force constant of the boron-hydrogen single electron bonds in B_2H_6 is $1.4 \cdot 10^5$ dynes cm^{-1}.[8] Thus the calculated value of $1.3 \cdot 10^5$ dynes cm^{-1} for the $Pt \cdot H$ bond is reasonable and the species $Pt \cdot H \cdot Pt$ must be considered as a possible structure of the strongly bonded species.

Application of the above equation to the 4.74 μ band also results in a calculated value of the force constant which is reasonable for a hydrogen atom bonded between two platinum atoms by single electron bonds. However, it is expected that species of the type $Pt \cdot H \cdot Pt$ would produce a broad band and the 4.74 μ band is too sharp to be attributed to structures of this type. Moreover, assignment of a similar structure for both the weakly and strongly bonded forms is not consistent with the reversal of the band positions.

The weakly bonded form, H_w, is visualized as being adsorbed on the "top" of surface atoms where it is free of the influence of platinum atoms other than the one to which it is bonded. Thus the weakly bonded form, H_w, can be illustrated as,



where the bonding of H_w to platinum is essentially covalent. As has been mentioned previously, the strongly and weakly bonded forms do not become equivalent after adsorption of the weakly bonded form, that is, the weakly bonded form can not be attributed to $H \diagdown Pt \diagup H$. Evidently the factors which produce strongly bonded hydrogen are related to the geometry of the platinum atoms and are not eliminated by adsorbing a second hydrogen.

[8] R. P. Bell and H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **183** (1945) 357.

The spectrum of adsorbed hydrogen does not provide direct information on the sign of the surface potential. In previous work it was shown that addition of hydrogen to carbon monoxide chemisorbed on platinum caused the carbon-oxygen band to be shifted to longer wavelengths[1]. This indicates that the adsorbed hydrogen was positively charged. However, in that case the hydrogen was added to a surface "contaminated" with carbon monoxide so this information is not applicable to the present study.

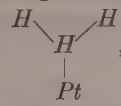
MIGNOLET's view of the species which produces the negative surface potential does not differ significantly from the first possibility, considered above, for the strongly bonded species. However a positively polarized atom, which is one of the possibilities postulated by SUHRMANN, is also consistent with the infrared results since the infrared spectrum does not provide information on the direction of the sign for a slightly polarized covalent bond. It is also not possible to predict the direction of the surface charge (if any) which would be produced by the $Pt \cdot H \cdot Pt$ form. Thus, in this case the infrared results are not useful in resolving the uncertainty regarding the direction of the charge for the first layer and the contact potential and conductivity results are not useful in resolving the uncertainty in the infrared results as to whether the strongly chemisorbed form is $Pt \cdot H \cdot Pt$ or $Pt\diagup^{H_s}\diagdown Pt\diagup^{H_s}$.

Since the interpretation which attributes the positive surface potential of the weakly bonded form to molecular hydrogen (as H_2^+) adsorbed on platinum is not acceptable on the basis of the infrared results, a different explanation for this effect is needed. In seeking an explanation for the positive surface potential which is consistent with the infrared spectra the simplest approach is to assume that there is sufficient positive ion contribution to the essentially covalent bond to produce this effect. Since a 2% contribution of $Pt^- - H^+$ would be enough to produce the observed positive surface potential, this view can be held without abandoning the idea that the bonding is essentially covalent[9].

Because of its importance with regard to the RIDEAL-ELEY mechanism of hydrogen-deuterium exchange, consideration was given to the possibility that the weakly bonded species represents a three

---

[9] J. J. BROEDER, L. L. VAN REIJEN, W. M. H. SACHTLER and G. C. A. SCHUIT, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 838.

atom complex formed by physical adsorption of hydrogen molecules on top of adsorbed hydrogen atoms, 

,[10]. This is basically different from hydrogen molecules adsorbed on platinum and to avoid confusion it will be referred to as the three atom species.

It would be reasonable to expect that the hydrogen attached to platinum in the three atom species would be the same as that originally adsorbed in the strongly bonded forms. This is not consistent with the experimental results since adsorption of the molecule on top of the strongly bonded atom would shift the platinum-hydrogen bond to longer wavelength. Thus if the three atom species is to be considered it must be assumed the hydrogen atom attached to the platinum is different from that of the strongly bonded species.

In addition to the platinum-hydrogen bond the three atom species would have two types of hydrogen-hydrogen bonding. The bonding between the hydrogen molecule and the hydrogen atom on the platinum can be considered to be so weak that the failure to observe a band due to its vibration in the wavelength scanned in these experiments is not significant. However, it is reasonable to expect a band due to the bond between the hydrogens of the molecule near 2.42 μ, where physically adsorbed hydrogen is observed[11], and bands near 2.76 μ and 3.34 μ expected for physically adsorbed HD and D_2. None of these bands was detected. This negative evidence is significant but not conclusive because the intensity of the hydrogen-hydrogen band might be small compared to that of the platinum-hydrogen band.

Potentially the most convincing evidence for the three atom species would be obtained by detection of band shifts in the HD experiment. Calculations were made in which the three atom species and the platinum were considered as a linear tri-atomic molecule, $Pt^{k_1}H^{k_2}(H_2)$. By assuming values for the force constant, k_2, of the bonding between the hydrogen molecule and the hydrogen atom it was found that formation of $Pt—H—(HD)$ or $Pt—H—(D_2)$ would shift the $Pt—H$ band to longer wavelength while formation of $Pt—D—(HD)$ or $Pt—D—(H_2)$

---

[10] D. D. Eley, "Catalysis and the Chemical Bond", University of Notre Dame Press (1954), p. 10.

[11] N. Sheppard and D. J. C. Yates, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **238** (1956) 69.

would shift the *Pt—D* band to shorter wavelength [as compared to *Pt—H—*(H_2) and *Pt—D—*(D_2)]. On the basis of a value for k_2 of $0.4 \cdot 10^5$ dynes cm^{-1}, which is only slightly larger than would be estimated for physical adsorption, shifts of the order of 0.01 to 0.02 μ were predicted. When the *Pt—H* and *Pt—D* band positions in the *HD* experiment were compared with those in which the gaseous phase was pure H_2 or pure D_2 no such difference could be detected. This indicates that the 4.74 μ band is not a vibration of the three atom species.

The predicted shifts of the *Pt—H* to longer wavelength and the *Pt—D* to shorter wavelength are unique in that most factors would cause both bands to be shifted in the same direction. Attempts to detect shifts of this kind are being continued with the idea that the three atom species might exist at lower temperatures than that used in the *HD* experiment (35 °C).

D. Hydrogen on Cabosil-Supported Nickel

After the spectra of hydrogen chemisorbed on platinum were observed further attemps were made to observe spectra of hydrogen on a 9.1 wt $^0/_0$ nickel on silica sample. Although the adsorptive capacity of this sample was as great as that for the sample which produced Fig. 1 and 2 (comparison on a weight basis for the strongly adsorbed form) no bands attributable to chemisorbed hydrogen were detected. Thus it appears that, for the type of samples used in this study, the adsorption of hydrogen on platinum is basically different from that on nickel.

It is postulated that there is a strongly adsorbed hydrogen on nickel which differs from that on platinum in that the hydrogen is shared between three or four nickel atoms. It is considered likely that when more than two metal atoms are involved that the bond takes on a more ionic character because of the difficulty of the hydrogen atom being involved in more than one covalent bond or two one electron bonds. Failure to observe this hydrogen could be due to the fact that the band is at a longer wavelength or is broadened out until its intensity is too small to be detected.

Two forms of hydrogen chemisorbed on nickel have been detected by surface potential and conductivity measurements[12,13]. Although

[12] J. C. P. MIGNOLET, Discuss. Faraday Soc. 8 (1950) 105.

[13] W. M. H. SACHTLER and G. J. H. DORGELO, Bull. Soc. chim. Belgique 67 (1958) 465.

the failure to observe strongly bonded hydrogen may be explained in the above manner, the interpretation which places the weakly bonded species on top of the metal atoms suggests that the band due to the weakly bonded species should be observed on nickel.

Because of the large dead space of the cell used in the infrared studies it is not satisfactory for quantitative measurements of adsorption at high pressures. Thus it is not possible to determine whether there is any weakly adsorbed hydrogen on the nickel samples used in this study. The work of VASKA and SELWOOD, who found a loosely bonded form of hydrogen on silica-supported nickel which requires up to 100 atmospheres for complete adsorption at room temperature, is believed to be significant in this regard[14]. It is believed that the failure to observe a band due to the weakly bonded hydrogen on nickel is due to the fact that under the experimental conditions used there is little of the weakly bonded form on the silica-supported nickel. This leads to the prediction that the infrared band due to weakly adsorbed hydrogen on nickel would be observed near 5.2 μ at low temperatures or at high pressures.

In this discussion of the spectra of chemisorbed hydrogen we have not referred to the interesting work of PICKERING and ECKSTROM[15]. They have recently found a series of 23 bands in the 2—6 μ region which they attribute to chemisorbed hydrogen. They observed these bands in the reflection spectrum from rhodium mirrors which had been exposed to hydrogen. Their findings have not been considered because they are difficult to interpret and do not appear to be easily related to the material discussed in this paper.

Acknowledgement

We are grateful to Drs. S. A. FRANCIS, A. N. WEBB and L. C. ROESS for interesting discussions relating to the material in this paper.

[14] L. VASKA and P. W. SELWOOD, J. Amer. chem. Soc. **80** (1958) 1331.

[15] H. L. PICKERING and H. C. ECKSTROM, J. physic. Chem. **63** (1959) 512.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 24—36 (1960)

Untersuchungen über den Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit und der Photoleitfähigkeit organischer Farbstoffe

(Photographische Sensibilisierungs- und Desensibilisierungsfarbstoffe)

Von

R. Matejec

Wissenschaftlich-photographisches Laboratorium der Agfa AG, Leverkusen

Herrn Prof. Dr. R. Suhrmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 14. 12. 59)

Zusammenfassung

Durch die vorliegende Arbeit wird gezeigt, daß die Halbleitervorstellungen für die an festen organischen Farbstoffschichten meßbaren, sehr kleinen elektrischen Dunkel- und Photoleitfähigkeiten noch nicht absolut gesichert sind. Nach neuen Versuchsergebnissen könnten auch photochemische Reaktionen diese Effekte verursachen.

I. Einleitung

Die an festen organischen Farbstoffschichten beobachteten, sehr kleinen elektrischen Dunkel- und Photoleitfähigkeiten werden in der Literatur oft — analog wie bei den klassischen anorganischen Halbleitern — als elektronische Halbleitereffekte behandelt: Aus einem „Valenzband" des Farbstoffs sollen Elektronen thermisch oder optisch in ein „Leitungsband" angeregt werden; die Beweglichkeit der so entstehenden freien Elektronen und Defektelektronen soll dann die elektrische Leitfähigkeit verursachen[1–5]. Ein exakter Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme steht jedoch noch aus.

---

[1] H. Meier, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58** (1954) 859; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 1029; Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **51** (1956) 208; Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **50** (1955) 301.

[2] W. Noddack und H. Meier, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 691.

[3] W. Noddack, G. Eckert und H. Meier, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 738.

Selbst wenn aber die Dunkel- und die Photoleitfähigkeit der Farbstoffe auf bewegliche Elektronen und Defektelektronen zurückgeht, dann muß sich das „Halbleiter-Modell" für organische Molekülkristalle von dem der klassischen Halbleiter grundlegend unterscheiden. Das geht aus folgenden bekannten Tatsachen hervor:

a) Die Beweglichkeit der Ladungsträger (Größenordnung 10^{-6} $cm^2 \cdot V^{-1} sec^{-1}$) ist bei organischen Molekülkristallen um Zehnerpotenzen kleiner als bei den anorganischen Halbleitern.

b) Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist in organischen Molekülkristallen stark temperaturabhängig.

c) Das Lichtabsorptionsspektrum der organischen Molekülkristalle unterscheidet sich nur sehr geringfügig von dem der Einzelmoleküle (Bandenverbreiterung). Bei anorganischen Halbleitern ist das Absorptionsspektrum der Festkörper von dem der Gitterbausteine grundlegend verschieden.

Zur Aufklärung des Leitungsmechanismus der organischen Farbstoffe wurde die Abhängigkeit der Dunkel- und der Photoleitfähigkeit von Temperatur, Fremdstoffeinflüssen usw. untersucht. Außerdem wurde das photochemische Verhalten studiert, um nachzuprüfen, ob photochemisch entstandene ionische Ladungsträger als Ursache für die Photoleitfähigkeit sicher auszuschließen sind.

Da die Frage nach dem Leitungsmechanismus besonders wichtig ist für die Vorstellungen zum Mechanismus der photographischen optischen Sensibilisierung[6–8], wurden die Messungen an folgenden Sensibilisierungs- und Desensibilisierungsfarbstoffen durchgeführt:

Eosin (Natriumsalz)	Rhodamin S (Chlorid)
Erythrosin (Natriumsalz)	Thiazolpurpur (Jodid)
Phenosafranin (Chlorid)	Malachitgrün (Oxalat, Chlorid, Sulfat)
Pinacyanol (Chlorid, Bromid, Jodid)	Pinakryptolgrün (Chlorid)
Pinacyanolblau (Jodid)	Methylenblau (Chlorid)

---

[4] H. Meier, Angew. Chem. **69** (1957) 732; Z. physik. Chem. **208** (1958) 323, 340; Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **53** (1958) 1; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 971.

[5] R. C. Nelson, J. chem. Physics **19** (1951) 798; J. chem. Physics **22** (1954) 886; JOSA **46** (1956) 10, 13.

[6] C. E. K. Mees, The Theory of the Photographic Process, MacMillan Co., New York (1954).

[7] H. Wolff, Fortschr. chem. Forsch., Springer-Verlag **3** (1955) 503.

[8] W. West and B. H. Carroll, J. chem. Physics **15** (1947) 529; W. West, Phot. Sensitivity, Rep. Bristol Conference 1951.

II. Messungen an Farbstoffschichten

Vorbemerkung

Die unter I genannten Farbstoffe wurden aus Lösung auf mit Goldelektroden versehenen Quarzplättchen zu 5 bis 100 μ dicken Schichten auskristallisiert. In einer evakuierbaren Meßzelle[9] wurden Dunkel- und Photoleitfähigkeit bei Temperaturen von —180 °C bis +200 °C gemessen (Feldstärke: 10^2 bis 10^4 Volt · cm^{-1}, Gleichspannung und Wechselspannung gaben keinen nennenswerten Unterschied).

1. Elektrische Dunkelleitfähigkeit

Alle unter I genannten Farbstoffe zeigten einen Temperaturverlauf der Dunkelleitfähigkeit, wie er in Abb. 1 für Erythrosin als Beispiel wiedergegeben ist. Man erkennt:

a) einen steilen Anstieg der elektrischen Dunkelleitung bei höheren Temperaturen (Eigenleitung);

b) ein Maximum bei Temperaturen wenig unter Null Grad Celsius.

Der steile Anstieg der elektrischen Dunkelleitfähigkeit bei höheren Temperaturen (Eigenleitung) wurde von Meier[4] als elektronischer Halbleitereffekt gedeutet. Es konnte jetzt gefunden werden, daß diese

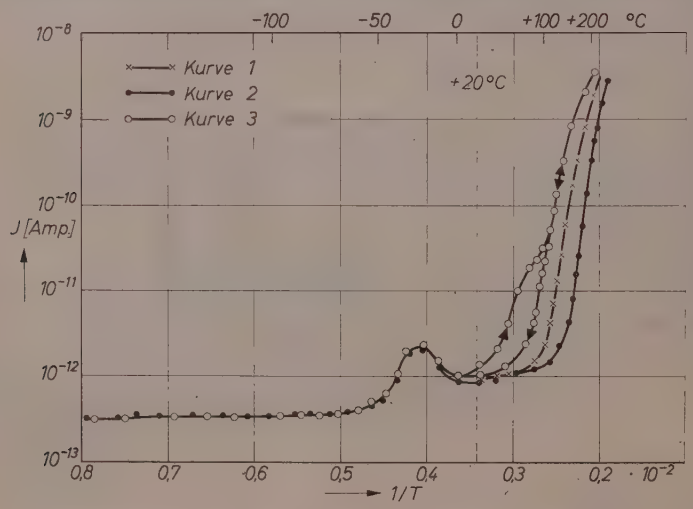


Abb. 1. Dunkelleitfähigkeit einer Erythrosinschicht (Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen)

Kurve 1: Farbstoff ungereinigt

Kurve 2: Farbstoff 2 × umkristallisiert

Kurve 3: Farbstoff 24 Stunden mit Licht ($\lambda > 400$ μm) bestrahlt

„Eigenleitung" etwas von oft schwer entfernbaren Verunreinigungen und von der Vorgeschichte der Farbstoffschicht (photochemische Reaktionen durch Bestrahlen in H_2O-haltiger Atmosphäre) abhängt. Ferner zeigt diese „Eigenleitung", logarithmisch gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen, oft keinen exakt linearen, sondern meist einen subproportionalen Verlauf (siehe z. B. Abb. 1). Ferner steigt beim reinen Pinacyanolhalogenid die Neigung (Aktivierungsenergie) dieser Eigenleitung vom Chlorid über Bromid zum Jodid stark an.

Das Dunkelleitfähigkeits-Maximum wird dagegen durch sehr geringe Wasserspuren hervorgerufen. Das geht daraus hervor, daß durch Heizen der Farbstoffschicht und Evakuieren der Meßzelle das Leitfähigkeitsmaximum abgebaut wird (siehe Abb. 2). Beim Abkühlen einer Farbstoffschicht in der geschlossenen Meßzelle (vgl. [9]) von $+20°$ auf $-180°$C nimmt die Leitfähigkeit zunächst stetig ab (siehe Abb. 2, Kurve 1a) und wird dann konstant. Beim Erwärmen bleibt danach die Leitfähigkeit zuerst wieder konstant, steigt später stark an und fällt nach Durchlaufen des Maximums wieder bis in die Größenordnung des Ausgangswertes ab (Kurve 1b). Mit zunehmendem Vakuum wird das Maximum in der Erwärmungskurve kleiner und kleiner (Übergang von Kurve 1b zu Kurve 2 zu Kurve 3 in Abb. 2) und verschwindet (bei den einzelnen Farbstoffen verschieden schnell) nach Ausheizen und langem Abpumpen fast vollkommen. In Luft (10 mm Hg) sinkt das Maximum auch durch Trocknung mit P_2O_5 merklich ab. Nur Wasser hatte die im vorigen Abschnitt beschriebene Wirkung auf das Maximum in der Temperaturkurve der Dunkelleitfähigkeit. Fremdgaben (O_2, N_2) zeigten, sofern sie *absolut trocken* waren, weder auf das Leitfähigkeitsmaximum noch auf die elektrische „Eigenleitung" der im Abschnitt I aufgezählten Farbstoffe einen erfaßbaren Einfluß.

2. Photoleitfähigkeit

Die in der Literatur beschriebene Photoleitfähigkeit (siehe [1–5] und [10–11]) konnte bei Zimmertemperatur an allen hier untersuchten Farbstoffschichten (vgl. Abschnitt I) gefunden werden. Die Abb. 3a zeigt diesen Effekt am Beispiel des Pinacyanolbromids. Zu Beginn

[9] R. Matejec, Z. Physik **148** (1957) 454.

[10] N. Zoodro, Bull. Acad. St. Petersburg **6** (1919) 727.

[11] A. T. Wartanjan, J. physic. Chem. **20** (1946) 1065; J. physic. Chem. **22** (1958) 769; J. physic. Chem. **27** (1953) 272.

der Belichtung steigt die elektrische Leitfähigkeit zunächst stark an; mit fortdauernder Belichtung wird dann die zeitliche Zunahme der Leitfähigkeit $\left(\frac{dI}{dt}\right)$ kleiner und kleiner. Nach der Belichtung sinkt die Leitfähigkeit im Dunkeln wieder ab; der niedrigere Anfangswert wird aber erst nach sehr langer Dunkellagerung wieder erreicht.

An allen hier untersuchten Farbstoffen nimmt die Photoleitfähigkeit mit abnehmender Temperatur ab (siehe [4]). Unterhalb $-10\,^{\circ}$C war mit der verwendeten Meßanordnung keine Photoleitfähigkeit mehr nachzuweisen.

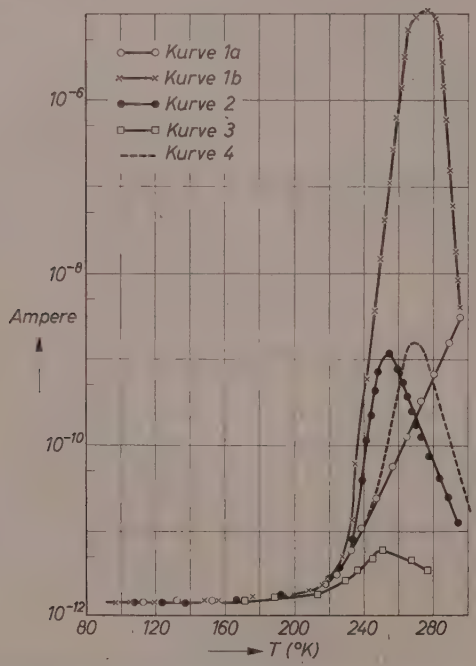


Abb. 2. Dunkelleitfähigkeit einer Erythrosinschicht zwischen $-180\,^{\circ}$C und $+20\,^{\circ}$C

Kurve 1a: Gemessen während der Abkühlung, Kurve 1b: Gemessen während der Erwärmung (Anfangsdruck in der Meßzelle $p = 1$ mm Hg Luft)

Kurve 2 : Gemessen während der Erwärmung (Anfangsdruck in der Meßzelle $p = 10^{-1}$ mm Hg Luft)

Kurve 3: Gemessen während der Erwärmung (Anfangsdruck in der Meßzelle $p = 10^{-2}$ mm Hg Luft)

Kurve 4 : Dunkelleitfähigkeit einer reinen Glasplatte mit Goldelektroden ohne Farbstoffschicht (Anfangsdruck in der Meßzelle $p = 10$ mm Hg Luft)

Eine Unterteilung des an Farbstoffschichten gemessenen Photoleitfähigkeitseffektes in einen trägheitslosen „Primäreffekt" und einen trägen „Sekundäreffekt"[4] erscheint bisher noch nicht gerechtfertigt, weil noch keine Versuchsbedingung (z. B. tiefe Temperatur) gefunden werden konnte, bei der an den untersuchten Farbstoffschichten ein „Primäreffekt" für sich allein (d. h. ohne zusätzlichen „Sekundäreffekt") zu erfassen war. Daraus, daß bereits beim Einschalten der Belichtung nach etwa 10^{-2} Sekunden eine Leitfähigkeitsänderung meßbar ist, läßt sich nicht stichhaltig auf einen Primäreffekt schließen. Ein großer, zeitlicher Differentialquotient der Photoleitfähigkeit $\left(\frac{dI}{dt}\right)$ beim Beginn der Belichtung ist zwar notwendig, aber nicht hinreichend, um einen Photoleitfähigkeitseffekt als elektronischen Primäreffekt im Sinne der Halbleiterphysik zu identifizieren.

Sehr wichtig scheint der folgende Befund zu sein: An allen hier untersuchten Farbstoffen nimmt die bei $+20\,^{\circ}C$ meßbare Photoleitfähigkeit in dem Maße ab, in dem das adsorbierte Wasser aus der Farbstoffschicht entfernt wird. Durch Messung des Temperaturverlaufs der Dunkelleitfähigkeit hat man in der Höhe des Leitfähigkeitsmaximums (vgl. Abb. 2) einen empfindlichen Indikator für den Wassergehalt der Farbstoffschichten. Die letzten Wasserspuren werden allerdings von den aus Lösung hergestellten Farbstoffschichten recht hartnäckig festgehalten, und demgemäß sind die Photoleitfähigkeitseffekte oft auch durch tagelanges Evakuieren ($p < 10^{-2}$) nicht vollständig zum Verschwinden zu bringen. Offenbar wird bei der Herstellung der Schichten aus der Lösung auch Wasser zwischen den Farbstoffaggregaten eingelagert.

An Farbstoffschichten mit konstantem Wassergehalt kann die Größe des Photoleitfähigkeitseffekts auch noch von der Art und vom Druck der Gasphase abhängen (besonders stark wirkt Sauerstoff ein). Derartige Systeme wurden schon von Meier[4] ausführlich untersucht. In Übereinstimmung mit Meier[4] konnte an einigen der untersuchten Farbstoffe (Pinacyanol, Phenosafranin, Rhodamin S, Methylenblau, Malachitgrün) eine Abnahme der Photoleitfähigkeit mit zunehmendem O_2-Druck gefunden werden.

Eine Zunahme der Photoleitung mit zunehmendem O_2-Druck trat (scheinbar) jedoch nur dann auf, wenn im O_2 Wasserspuren vorhanden waren; diese bereits oben beschriebene Photoleitfähigkeits-Vergrößerung durch H_2O war jedoch nicht auf einzelne der untersuchten Farbstoffe beschränkt. Der Einfluß von Wasserspuren auf die Photoleitfähigkeit war stets um Größenordnungen stärker als jeder O_2-Einfluß. Es gibt also (in Übereinstimmung mit Meier) tatsächlich zwei Farbstoffklassen:

Klasse I: Sauerstoff ist ohne Einfluß auf die Photoleitung; die Photoleitung nimmt lediglich mit der anwesenden Wassermenge (und damit u. U. auch mit dem Gasdruck) zu (Meier[4] bezeichnet diese Farbstoffe als O_2-Photoleiter).

Klasse II: Bei konstantem Wassergehalt nimmt die Photoleitung mit zunehmendem O_2-Druck ab, O_2 unterdrückt also die Photoleitung (Meier[4] bezeichnet diese Stoffe als Vakuum-Photoleiter).

Eine Identifizierung der Farbstoffklasse I als p-Leiter und der Klasse II als n-Leiter im Sinne der Halbleiterphysik bedarf aber sehr sorgfältiger Prüfungen, vor allem auch, weil ein O_2-Einfluß bisher nur auf die Photoleitfähigkeit und nicht auf die Dunkelleitfähigkeit erfaßt wurde.

Recht verwickelte Verhältnisse zeigen die Malachitgrünsalze. Bei allen Malachitgrünschichten (Sulfat, Chlorid, Oxalat) sinkt die Photoleitung mit abnehmendem Wassergehalt stark und mit zunehmendem O_2-Druck wenig ab. Bei konstantem, hartnäckig festgehaltenem Restwassergehalt sinkt beim Malachitgrün*oxalat* aber darüberhinaus die Photoleitung auch noch mit zunehmendem N_2-Druck. Es wird vermutet, daß hier die Photoleitfähigkeit mit einer photochemischen Zersetzungsreaktion gekoppelt ist und daß sich das Malachitgrünoxalat um so leichter zersetzt, je schneller gasförmige Zersetzungsprodukte bei vermindertem Druck entweichen.

III. Messungen an Farbstofflösungen

1. Photoleitfähigkeit

Auch die wäßrigen Farbstofflösungen zeigen bei starker Bestrahlung mit weißem Licht (4 mm dickes BG-19-Schottfilter als Schutz gegen Wärmestrahlen) im Thermostaten eine Leitfähigkeitserhöhung. In Abb. 3b ist dieser Effekt für eine 10^{-3} n Pinacyanolbromidlösung als Beispiel eingetragen; der Effekt kann allerdings durch örtliche Erwärmung verfälscht sein.

2. Änderung des pH-Wertes beim Belichten

Einen Hinweis darauf, daß in wäßrigen Lösungen der obengenannten Farbstoffe photochemische Reaktionen ablaufen, zeigt folgender Versuch: Beim starken Belichten dieser Lösungen mit weißem Licht

(durch ein 4 mm BG-19-Schottfilter) ändert sich der pH-Wert (Farbstoff gelöst in quarzdestilliertem Leitfähigkeitswasser, frei von Puffersystemen, Luftabschluß). Aus Abb. 3c ist diese photochemische Veränderung des pH-Wertes am Beispiel einer 10^{-3} n Pinacyanolbromidlösung ersichtlich.

Um bei der Messung dieses Effektes Temperatureinflüsse auszuschließen, wurde der Temperaturverlauf des pH-Wertes der Farbstofflösungen im Dunkeln und beim Bestrahlen gemessen. Einige dieser

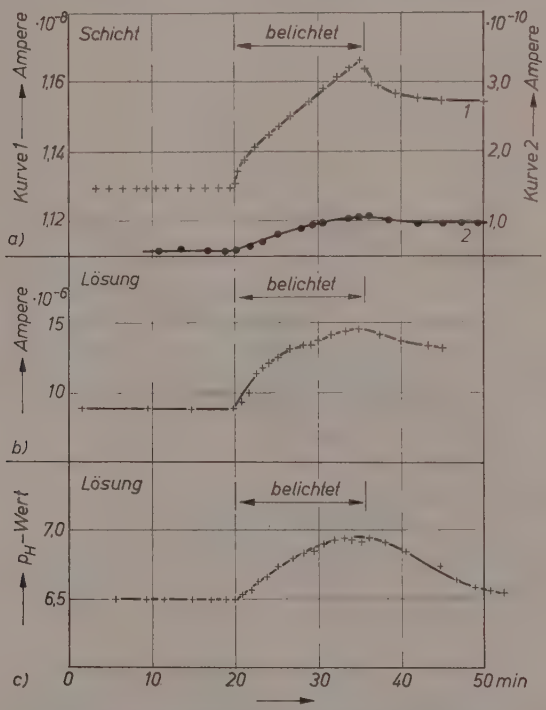


Abb. 3. Photoeffekte am Pinacyanolbromid

a) Leitfähigkeitsänderung beim Belichten einer Farbstoffschicht (20 °C)
Kurve 1: $p = 10^{-1}$ mm Hg Luft (linker Ordinatenmaßstab)
Kurve 2: $p = 10^{-2}$ mm Hg Luft (rechter Ordinatenmaßstab)

b) Leitfähigkeitsänderung beim Belichten einer 10^{-3} n wäßrigen Farbstofflösung (20 °C)

c) Änderung des pH-Wertes einer 10^{-3} n wäßrigen Farbstofflösung bei konstanter Temperatur (20 °C)

Kurven sind in Abb. 4 eingetragen: Die Differenz zwischen den Hellkurven und den zugehörigen Dunkelkurven ergibt die bei der Bestrahlung im stationären Gleichgewicht auftretenden Photoeffekte.

Steigt der *pH*-Wert mit zunehmender Temperatur *und* bei der Belichtung, dann ist der Photoeffekt nur dann eindeutig, wenn er genügend groß ist (z. B. Kurven 1 und 2 in Abb. 4, nicht aber bei Kurve 3). Wenn der *pH*-Wert dagegen mit zunehmender Temperatur steigt, mit der Belichtung aber sinkt, so kann der Photoeffekt nicht durch lokale Erwärmungseffekte hervorgerufen werden (z. B. Kurve 5 in (Abb. 4).

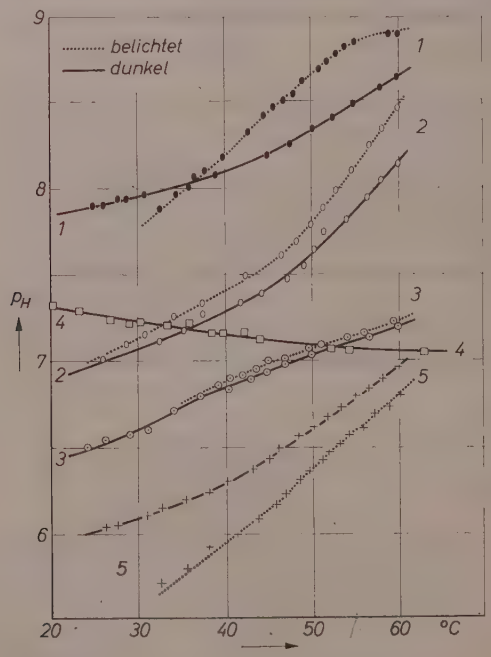


Abb. 4. Temperaturverlauf des *pH*-Wertes von Farbstofflösungen (10^{-3} n)

a) im Dunkeln ———
b) bei Bestrahlung .....

Kurven 1: Erythrosin
Kurven 2: Pinacyanol
Kurven 3: Phenosafranin
Kurven 4: Leitfähigkeitswasser
Kurven 5: Methylenblau

In Tab. 1 ist die Richtung der beim Belichten eintretenden *pH*-Veränderung für die hier untersuchten Farbstoffe zusammengestellt.

Tabelle 1. *Veränderung des pH-Wertes beim Bestrahlen*

Farbstoff	*pH*-Änderung bei + 25 °C	*pH*-Änderung bei + 60 °C
Eosin	(−)	+
Erythrosin	(−)	+
Phenosafranin	(+)	(+)
Pinacyanol	+	+
Pinacyanolblau	+	+
Rhodamin S	(−)	(+)
Thiazolpurpur	−	−
Malachitgrün	(+)	(+)
Methylenblau	−	−
Pinakryptolgrün	(−)	+

Zeichenerklärung:
+ : *pH*-Vergrößerung
(+) : schwache *pH*-Vergrößerung (unsicher!)
− : *pH*-Verkleinerung
(−) : schwache *pH*-Verkleinerung (unsicher!)

Schätzt man aus den an Lösungen gemessenen photochemischen Veränderungen des *pH*-Wertes (Lebensdauer ≈ Abklingzeit des Effekts) und aus der Zahl der absorbierten Lichtquanten die Quantenausbeute ab, so erhält man Werte zwischen 10^{-5} und 10^{-2}.

IV. Überlegungen zum Mechanismus der Dunkel- und der Photoleitfähigkeit

1. Mechanismus der Dunkelleitfähigkeit

Für die „Eigenleitung" (Abb. 1) gibt es folgende Deutungsmöglichkeiten:

a) Elektronische Halbleiter-Volumenleitfähigkeit. (Mechanismus anders als bei den anorganischen Halbleitern!)

b) Ionenleitfähigkeit (z. B. Beweglichkeit der relativ kleinen anorganischen Kationen oder Anionen [z. B. Na^+ oder Cl^-] oder auch von H^+- oder OH^--Ionen über die Oberfläche oder durch das Kristallinnere).

c) Oberflächen-Leitfähigkeit von Elektronen: Beweglichkeit von Exzitonen im Kristallvolumen, welche hauptsächlich an der Oberfläche (Einfluß adsorbierter Fremdstoffe wie H_2O, O_2) unter Bildung freier Ladungsträger zerfallen.

d) Leitfähigkeit, hervorgerufen durch Verunreinigungen, welche entweder bei der Farbstoffherstellung oder bei der Lagerung (photochemische Zersetzung) in den Farbstoff gelangen.

Welcher von diesen Mechanismen die „Eigenleitung“ verursacht, kann vorläufig noch nicht entschieden werden.

Das durch Wasserspuren verursachte Leitfähigkeits-Maximum (Abb. 1 und 2) ist wahrscheinlich auf die in einer adsorbierten Wasserhaut „gelösten“ Farbstoffionen zurückzuführen. Die in Abb. 2 illustrierten Experimente lassen sich folgendermaßen verstehen:

Wenn man die Farbstoffschichten auf tiefe Temperaturen abkühlt, so sinkt zunächst die Ionenbeweglichkeit im adsorbierten Wasser und deshalb auch die elektrische Leitfähigkeit dieser Schicht. Gleichzeitig wird beim Abkühlen auf der Schicht noch zusätzlich Wasser aus der Gasphase adsorbiert. Bei tiefen Temperaturen hat die adsorbierte „Wasserhaut“ dann keinen Einfluß mehr auf die Leitfähigkeit.

Beim Erwärmen werden die in der Wasserhaut „gelösten“ Ionen bei einer bestimmten Temperatur (wenig unterhalb des makroskopischen Wasserschmelzpunktes) plötzlich beweglich und geben dann einen sehr großen Anteil zur Dunkelleitfähigkeit. Wenn schließlich beim weiteren Erwärmen der Dampfdruck der Wasserhaut den in der Meßzelle herrschenden Wasser-Partialdruck überschreitet, so verdampft das beim Abkühlen im Überschuß adsorbierte Wasser; die elektrische Leitfähigkeit der Schicht sinkt dann so lange, bis zwischen dem adsorbierten Wasser und dem Wasser-Partialdruck in der Meßzelle Gleichgewicht herrscht.

Mit abnehmendem Luftdruck nimmt die in der Meßzelle zur Adsorption verfügbare Wassermenge ab. Deshalb wird das Maximum in der Temperatur-Leitfähigkeitskurve mit sinkendem Druck kleiner und verschwindet nach langem Evakuieren und Ausheizen der Zelle bei genügend kleinem Druck ($p < 10^{-2}$ Torr) vollkommen.

2. Mechanismus der Photoleitfähigkeit

Wenn auch eine Zerlegung der an Farbstoffschichten meßbaren Photoleitfähigkeit in einen „Primäreffekt“ und in einen „Sekundäreffekt“ auf keinen Fall gerechtfertigt ist (vgl. Abschnitt II/2), so ist es immerhin möglich, daß diese auf „elektronische Halbleitung“ zurückgeht.

Die Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit der Farbstoffschichten von Wasserspuren* und die Veränderung des *pH*-Wertes von Farbstofflösungen machen aber die folgende, *photochemische* Deutung für diese Photoleitfähigkeitseffekte wahrscheinlich:

---

* Das Wasser ist offenbar direkt in die Photoleitung verwickelt. Es ist unwahrscheinlich, daß es nur den Kontakt zwischen den Farbstoffkriställchen vermittelt, weil sich Farbstoffpreßlinge mit eingepreßten Elektroden genauso wie Farbstoffschichten verhielten.

Bei der Belichtung könnten angeregte Farbstoffmoleküle $[F]^*$ oder Farbstoffionen $[F^{+n}]^*$ ($n \gtrless 0$):

$$[F^{+n}] + h\nu \rightarrow [F^{+n}]^* \tag{1}$$

mit Wasser unter Bildung von H^+ oder OH^--Ionen reagieren:

$$\begin{aligned} &[F^{+n}]^* + H_2O \rightarrow FH^{+n+1} + OH^- \text{ oder} \\ &[F^{+n}]^* + H_2O \rightarrow [FOH]^{+n-1} + H^+. \end{aligned} \tag{2}$$

Daran können sich noch Folgeprozesse anschließen, wie z. B.:

$$\begin{aligned} &[FOH]^{+n-1} \rightarrow [FO]^{+n-1} + H^+ \\ &2[FOH]^{+n-1} \rightarrow [F_2O]^{+2n-2} + H_2O \text{ usw.} \end{aligned} \tag{3}$$

Die durch diese Reaktionen gebildeten, sehr beweglichen H^+— oder OH^-—Ionen könnten dann die beobachtete Vergrößerung der elektrischen Leitfähigkeit hervorrufen.

Daß sich die Dissoziationskonstante (d. h. der p_K-Wert) von Farbstoffmolekülen oder Farbstoffionen beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand ändert, wurde schon früher[12,13] gezeigt.

Den Einfluß von Sauerstoff auf die Photoleitfähigkeit mancher Farbstoffe kann man mit Hilfe des obigen Reaktionsschemas deuten, wenn man annimmt, daß der Sauerstoff in irgendeiner Form mit dem angeregten Farbstoff reagiert (siehe z. B.[14,15]),

$$\begin{aligned} &\text{z. B.} \quad [F^{+n}]^* + O \rightarrow [FO]^{+n} \\ &\text{oder} \quad [F^{+n}]^* + O_2 \rightarrow [FO_2]^{+n}, \end{aligned} \tag{4}$$

daß er dabei die Reaktion (2), welche die Leitfähigkeit vergrößert, unterdrückt.

---

[12] Th. Förster, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54** (1950) 42.

[13] K. Breitschwerdt, Th. Förster und A. Weller, Naturwissenschaften **43** (1956) 443.

[14] A. T. Wartanjan, J. physic. Chem. **27** (1953) 272.

[15] G. O. Schenk, Naturwissenschaften **40** (1953) 205.

Manche Farbstoffschichten zeigen negative Photoleitfähigkeitseffekte[16]. Diese lassen sich verstehen, wenn die (pH-abhängige) Dissoziation des Farbstoffs im angeregten Zustand kleiner sein kann als im Grundzustand. Eine Stütze dieser „photochemischen" Deutung der an Farbstoffen meßbaren Photoleitfähigkeit ist die bekannte Tatsache, daß auch für die „Ausbleichreaktionen" Wasserspuren und O_2 wichtig sind[17–24].

Herrn Prof. Dr. H. FRIESER, Herrn Prof. Dr. G. SCHEIBE, Herrn Dr. E. KLEIN, Herrn Dr. J. EGGERS, Herrn Dr. F. MOLL und Herrn Dr. G. PAMPUS danke ich herzlichst für fördernde Diskussionen, Herrn Dr. F. Moll außerdem für die Reinigung von einigen der untersuchten Farbstoffe.

---

[16] H. MEIER, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **53** (1959) 117.

[17] P. LASAREFF, Ann. Physik **24** (1907) 661; Z. physik. Chem. **78** (1912) 537.

[18] A. J. RABINOWITSCH, Acta physicochim. URSS **3** (1935) 364.

[19] D. H. GILES and MACANLAY, Proc. and Appl. Roy. Phot. Soc. London (1953) 309.

[20] G. OSTER, Photogr. Engineering **4** (1953) 173.

[21] G. OSTER and N. WOTHERSPOON, J. chem. Physics **22** (1954) 157.

[22] A. W. KARJAKIN, J. physic. Chem. **30** (1956) 986.

[23] J. W. CUMMING, C. H. GILES and A. E. MCEACHRAN, J. Soc. Dyers Colourists **72** (1956) 373.

[24] J. A. JEFFREYS, Congr. Int. Chim. ind. Liège (1958) 495; Sci. Ind. photogr. **30** (1959) 363.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 37–54 (1960)

Die Intensität von Elektronenüberführungsbanden in Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen[1]

Von

G. Briegleb und J. Czekalla

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

Herrn Prof. Dr. R. Suhrmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 6. 11. 59)

Zusammenfassung

Es wird eine Beziehung abgeleitet (Gl. 24), die den Extinktionskoeffizienten im Maximum von Elektronenüberführungsbanden, ε_{max}, mit $h\nu_{max}$ und der Resonanzenergie der Komplexe, R_N, verknüpft. Soweit diese bekannt ist, ist Gl. (24) befriedigend erfüllt. Bei unbekanntem R_N kann man die Beziehung nur zum Abschätzen eines Bereiches verwenden, in dem die ε_{max} zu erwarten sind. Ein großer Teil der experimentellen Daten liegt innerhalb dieses Bereiches. Abweichungen — sowohl zu kleine als auch zu große ε_{max} — werden diskutiert.

Aus der quantenmechanischen Theorie der Lichtabsorption von Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen (*EDA*-Komplexen)[2] läßt sich ein Zusammenhang zwischen dem Ionisierungspotential des Donators und der Elektronenüberführungsenergie $h\nu_{max}$ des *EDA*-Komplexes ableiten, der experimentell bestens bestätigt wird und mit dem unbekannte Ionisierungsenergien berechnet werden können[3].

---

[1] Untersuchungen über Elektronenüberführungsspektren und die zwischenmolekulare Bindung durch intermolekulare Mesomerie XV. Teil XIV: J. Czekalla, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 1157.

[2] R. S. Mulliken, J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 811.

[3] G. Briegleb und J. Czekalla, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 6. Dort ausführliche Literaturangaben. Vgl. auch R. Foster, Nature [London] **183** (1959) 1253.

Tabelle 1. *Übersicht über die verwendeten experimentellen Daten*

Nr.	Molekülverbindung	Literatur	ΔH^* [kcal]	$h\nu_{max}$ [kcal]	$\tilde{\nu}_{max}-\tilde{\nu}_L$ [cm^{-1}]	ε_{max} [l/mol·cm]
1	Trinitrobenzol-Hexamethylbenzol	[4]	−4,7	72,4	2750	2150
2	Trinitrobenzol-Phenanthren	[5]	−4,35	79,2	3150	1375
3	Trinitrobenzol-Naphthalin	[4]	−4,3	77,2	2550	1440
4	Trinitrobenzol-Durol	[4]	−4,0	83,3	4350	1750
5	Trinitrobenzol-Stilben	[4]	−3,8	73,4	2900	1640
6	Trinitrobenzol-Diphenylbutadien	[6]	−3,05	69,1	3150	700
7	Trinitrobenzol-Diphenylhexatrien	[6]	−2,6	66,5	3375	2770
8	Trinitrobenzol-Diphenylhexadien	[6]	−2,2	79,4	2300	570
9	Trinitrobenzol-Styrol	[6]	−2,15	86,1	2930	760
10	Trinitrobenzol-m-Xylol	[4]	−2,15	90,0	3050	2285
11	Trinitrobenzol-Toluol	[4]	−1,75	94,1	2950	3540
12	Trinitrobenzol-Benzol	[4]	−1,7	100,9	3500	5855
13	Trinitrobenzol-Tetramethyläthylen	[4]	−1,45	80,0	3200	4920
14	Trinitrobenzol-Cyclohexen	[4]	−0,65	93,4	2750	14370
15	Chloranil-Hexamethylbenzol	[7]	−5,35	55,3	2500	2750
16	Chloranil-Dimethylanilin	[7]	−5,05	44,0	3300	1820
17	Chloranil-Durol	[5]	−4,4	59,4	2350	3980
18	Chloranil-Naphthalin	[5]	−3,9	59,7	2080	415
19	Chloranil-Triphenylen	[5]	−3,75	59,5	2130	1445
20	Chloranil-Phenanthren	[5]	−3,65	61,2	2700	890
21	Chloranil-1,2-Benzanthracen	[5]	−3,55	48,0	1930	730
22	Chloranil-Anthracen	[5]	−3,25	45,9	1800	455
23	Chloranil-Pyren	[5]	−3,25	47,6	1880	835
24	Chloranil-Stilben	[5]	−3,2	55,6	2190	1180
25	Chloranil-Diphenyl	[5]	−2,65	65,8	2490	285
26	Chloranil-Benzol	[5]	−1,7	85,0	3210	2580
27	Chloranil-Tetracen	[5]	—	37,6	2090	—
28	Chloranil-Perylen	[5]	—	40,0	1890	—
29	Chloranil-Coronen	[5]	—	48,4	1830	—
30	Chloranil-1,2;5,6-Dibenzanthracen	[5]	—	49,6	1930	—
31	Chloranil-Chrysen	[5]	—	53,6	2230	—
32	Chloranil-p-Xylol	[5]	—	66,6	2300	—
33	Tetracyanäthylen-Pentamethylbenzol	[8]	−7,0	55,0	—	3270
34	Tetracyanäthylen-Durol	[8]	−5,1	59,4	—	2075
35	Tetracyanäthylen-Mesitylen	[8]	−4,5	62,0	—	3120

Tabelle 1 *(Fortsetzung)*

Nr.	Molekülverbindung	Literatur	ΔH* [kcal	$h\nu_{max}$ [kcal]	$\tilde{\nu}_{max}$-$\tilde{\nu}_L$ [cm^{-1}]	ε_{max} [l/mol·cm]
36	Tetracyanäthylen-p-Xylol	[8]	−3,4	62,2	—	2650
37	Tetracyanäthylen-Toluol	[8]	−2,7	71,2	—	3330
38	Tetracyanäthylen-Benzol	[8]	−2,3	74,4	—	3570
39	Jod-Pyridin	[19]	−7,8	121,6	—	50000
40	Jod-Diäthyläther	[10]	−4,4	114,7	—	4700
41	Jod-Hexamethylbenzol	[11, 12]	−3,75	76,6	—	7450
42	Jod-Dioxan	[13]	−3,4	108,2	—	4400
43	Jod-Mesitylen	[11,12,13]	−2,85	86,0	—	9500
44	Jod-Durol	[11]	−2,8	86,0	—	9000
45	Jod-o,m-Xylol	[11,13,14]	−2,1	90,2	—	11000
46	Jod-Äthanol	[10]	−2,1	117,5	—	10800
47	Jod-l-Methylnaphthalin	[13]	−2,1	77,2	—	7150
48	Jod-2-Methylnaphthalin	[13]	−2,1	77,2	—	5500
49	Jod-Methanol	[10]	−1,9	117,5	—	8360
50	Jod-Naphthalin	[11,13,15]	−1,8	79,4	—	7350
51	Jod-Toluol	[11, 13]	−1,8	94,3	—	14200
52	Jod-Hexaäthylbenzol	[11,12,16]	−1,8	76,2	—	10600
53	Jod-Benzol	[11,12,13]	−1,3	97,2	—	16000
54	Jod-Chlorbenzol	[13]	−1,1	98,6	—	12600
55	Jod-o-Dichlorbenzol	[13]	−1,0	97,2	—	8400

* Die aus den Arbeiten[4,6,7] übernommenen ΔH-Werte wurden auf Molenbrüche als Konzentrationsmaß umgerechnet und sind daher um 0,2 kcal größer als in den Originalarbeiten. Vgl. dazu H. Mauser, Z. Naturforsch. **11a** (1956) 123.

[4] G. Briegleb und J. Czekalla, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 184.

[5] G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss, noch unveröffentlicht.

[6] G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser, Z. physik. Chem. Neue Folge **21** (1959) 114.

[7] G. Briegleb und J. Czekalla, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58** (1954) 249.

[8] R. E. Merrifield and W. D. Phillips, J. Amer. chem Soc. **80** (1958) 2778.

[9] C. Reid and R. S. Mulliken, ibid. **76** (1954) 3869.

[10] P. A. D. De Maine, J. chem. Physics **26** (1957) 1192.

[11] L. J. Andrews and R. M. Keefer, J. Amer. chem Soc. **74** (1952) 4500.

[12] M. Tamres, D. R. Virzi and S. Searles, ibid. **75** (1953) 4358.

[13] J. A. A. Ketelaar, J. Physique Radium **15** (1954) 197; C. Van de Stolpe, Dissertation, Amsterdam 1953.

[14] H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, J. Amer. chem. Soc. **71** (1949) 2703.

[15] N. W. Blake, Z. Winston and J. A. Patterson, ibid. **73** (1951) 4437.

[16] J. Ham, ibid. **76** (1954) 3875.

Darüber hinaus werden in der Literatur gelegentlich auch rein empirische Beziehungen zwischen der Enthalpieänderung ΔH oder der freien Enthalpieänderung ΔG (bzw. der Gleichgewichtskonstanten K), $h\nu_{max}$ (bzw. $\tilde{\nu}_{max}$) und ε_{max} der Elektronenüberführungsbanden (charge transfer-Banden) der EDA-Komplexe diskutiert. Solche Beziehungen sind aber — wie sich aus dem folgenden ergeben wird — *theoretisch* allenfalls für eine begrenzte Auswahl eng verwandter Molekülverbindungen (gleichbleibender Akzeptor mit homologen Donatoren, z. B. Acenen oder methylierten Benzolen, oder gleicher Donator mit homologen Akzeptoren, z. B. halogenierten oder methylierten Chinonen) zu erwarten.

In der vorliegenden Arbeit sollen an dem zur Zeit vorliegenden experimentellen Material unter Zugrundelegung der quantenmechanischen Theorie der EDA-Komplexe einige sich aus den experimentellen Daten ergebende Näherungsgleichungen abgeleitet werden, um zu überprüfen, ob und mit welchen Einschränkungen Beziehungen zwischen der Intensität der Elektronenüberführungsbande und der Elektronenüberführungsenergie $h\nu_{max}$ und der Komplexbildungsenthalpie ΔH oder ΔG zu erwarten sind.

Da wir teilweise Mittelwerte von Literaturdaten sowie auf andere Konzentrationseinheit (Molenbruch) umgerechnete Angaben und einige bisher unpublizierte eigene Messungen verwenden, geben wir in Tab. 1 eine Zusammenstellung der benutzten Werte. Die Numerierung der Meßpunkte in sämtlichen Abbildungen dieser Arbeit bezieht sich auf diese Tabelle.

1. Elektronenüberführungs-Energie $h\nu_{max}$ und Komplexbildungsenthalpie ΔH

Wir diskutieren hier kurz den Zusammenhang zwischen der Elektronenüberführungs-(charge transfer)-Energie $h\nu_{max}$ und ΔH, da wir ihn später bei der Diskussion der Halbwertsbreiten der CT-Banden benötigen. Aus der Theorie[2] ist eine eindeutige Abhängigkeit der beiden Energiegrößen nicht zu erwarten.

Wohl aber besteht — wie schon erwähnt — ein definitiver Zusammenhang zwischen $h\nu_{max}$ und der Ionisierungsenergie I des Donators[3]. Andererseits ist:

$$\Delta H = R_N + W_0 \tag{1}$$

R_N = quantenmechanische Resonanzenergie („Mesomerieenergie") und W_0 = klassische, VAN DER WAALSche Energie (Dipol-Dipol-, Dipol-Polarisations-, Dispersions- und Abstoßungsenergie). R_N ist um so größer je kleiner I, je kleiner also auch $h\nu_{max}$. Also ist nur dann eine entsprechende Abhängigkeit ΔH von $h\nu_{max}$ zu erwarten, wenn entweder W_0 sich in qualitativ gleicher Weise wie R_N mit I bzw. $h\nu_{max}$ ändert, oder wenn W_0 im Verhältnis zu R_N genügend klein ist.

Die Abb. 1 bis 3 zeigen, daß bei jeweils gleichem Akzeptor die Abhängigkeit ΔH von $h\nu_{max}$ bei variablen Donatoren naturgemäß größeren

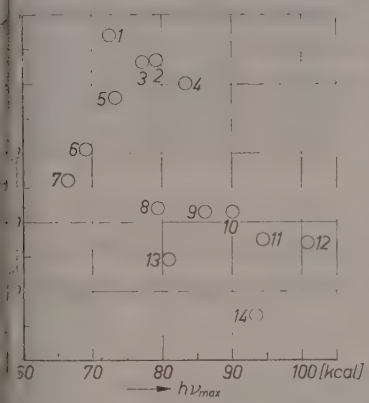


Abb. 1. Bildungsenthalpie als Funktion der CT-Energie für EDA-Komplexe des Trinitrobenzols. (Die Zahlen an den Meßpunkten beziehen sich auf Tab. 1)

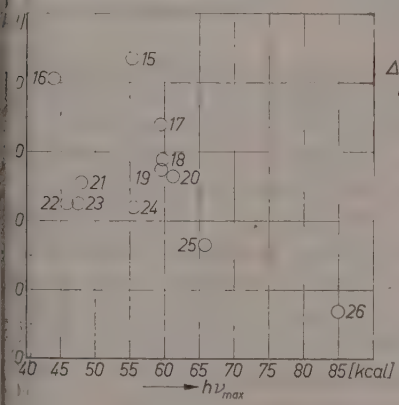


Abb. 2

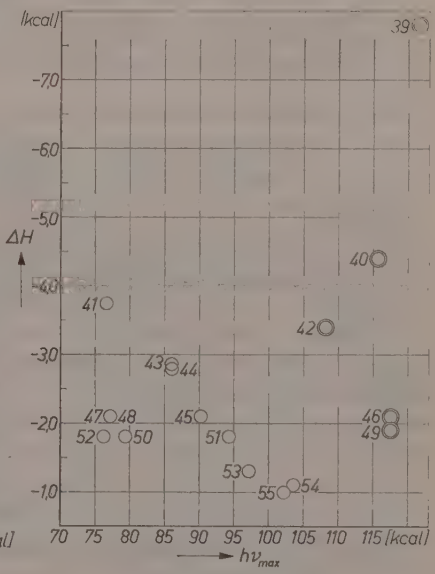


Abb. 3

Abb. 2. Bildungsenthalpie als Funktion der CT-Energie für EDA-Komplexe des Chloranils. (Die Zahlen an den Meßpunkten beziehen sich auf Tab. 1)

Abb. 3. Bildungsenthalpie als Funktion der CT-Energie für EDA-Komplexe des Jods. (Die Zahlen an den Meßpunkten beziehen sich auf Tab. 1)

Schwankungen unterworfen ist, daß aber offenbar die allgemeine Tendenz einer Zunahme von ΔH mit abnehmendem $h\nu_{max}$ besteht.

Die deutlichsten Ausnahmen von dieser Regel bilden vor allem die Jodkomplexe der Äther, Alkohole und aliphatischen Amine, in denen die DA-Wechselwirkung unmittelbar am Sauerstoff bzw. Stickstoff lokalisiert ist. Die entsprechenden Daten sind in Abb. 3 als Doppelkreise besonders hervorgehoben. (Über die Besonderheit der Diphenylpolyene [Abb. 1] und weitere Gründe gewisser Ausnahmen vgl. S. 44 unter 1a und b.)

2. Die Oszillatorenstärke nach der klassischen Dispersionstheorie

Nach der klassischen Dispersionstheorie ist die für die Absorptionshöhe maßgebende Oszillatorenstärke

$$f_{opt} = 1{,}35 \cdot 10^{-8}\, \varepsilon_{max}\, (\tilde{\nu}_{max} - \tilde{\nu}_L) \tag{2}$$

ε_{max} = molarer Extinktionskoeffizient im Maximum der CT-Bande
$\tilde{\nu}_L$ = Wellenzahl links (langwellig) vom Maximum, bei der $\varepsilon_L = \varepsilon_{max}/2$ ist.

(2) setzt einen *symmetrischen* Verlauf der Absorptionsbande, etwa nach einer Gaussschen Fehlerkurve, voraus, so daß $(\tilde{\nu}_{max} - \tilde{\nu}_L) = (\tilde{\nu}_R - \tilde{\nu}_{max}) = (\tilde{\nu}_R - \tilde{\nu}_L)/2$ gelten müßte. ($\tilde{\nu}_R$ = Wellenzahl rechts [kurzwellig] vom Maximum, bei der $\varepsilon_R = \varepsilon_{max}/2$ ist).

Die CT-Banden sind aber nach allen bisherigen Erfahrungen unsymmetrisch: sie fallen auf der kurzwelligen Seite flacher ab als auf der langwelligen, so daß (2) zu *kleine* f-Werte ergibt. Man kann bei den CT-Banden ν_R meist nicht experimentell bestimmen, da häufig auf der kurzwelligen Seite der CT-Banden schon die Eigenabsorption der Komponenten überlagert ist.

Für solche Komplexe, bei denen dies nicht der Fall ist, wurde

$$(\tilde{\nu}_R - \tilde{\nu}_L)/2\, (\tilde{\nu}_{max} - \tilde{\nu}_L) \approx 1{,}2 \tag{3}$$

gefunden, so daß mit dieser empirischen Korrektur (2) in

$$f_{opt} = 1{,}62 \cdot 10^{-8}\, \varepsilon_{max}\, (\tilde{\nu}_{max} - \tilde{\nu}_L) \tag{4}$$

übergeht. Diese Gleichung dürfte etwa auf 20% zuverlässige Werte geben.

3. Die Halbwertsbreiten von *CT*-Banden

Die Größe $\tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_L$, die nach (3) ein Maß für die Halbwertsbreite $(\tilde{\nu}_R - \tilde{\nu}_L)$ ist, hängt von der Art des *EDA*-Komplexes ab. Aus den bisher vorliegenden Messungen ergibt sich, daß $(\tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_L)$ um so kleiner ist, je langwelliger die *CT*-Bande liegt. Abb. 4 zeigt dies für die Molekülverbindungen des Trinitrobenzols und des Chloranils, an denen bisher $(\tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_L)$ gemessen wurde.

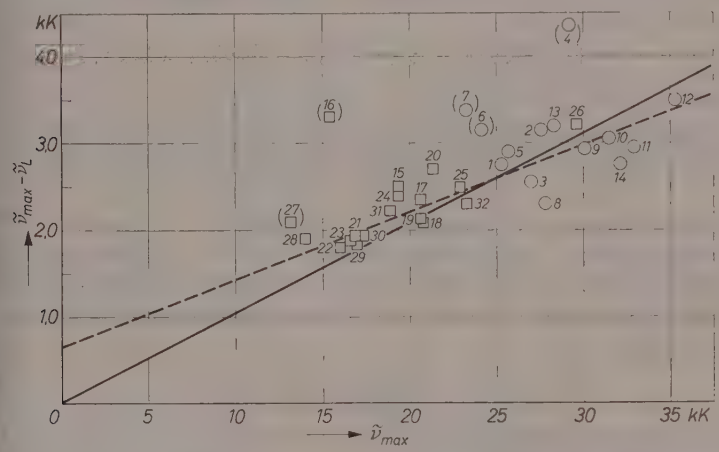


Abb. 4. Die Abhängigkeit der Halbwertsbreite $(\nu_{\max} - \nu_L)$ von der Wellenzahl des Maximums für *CT*-Banden des Trinitrobenzols (Kreise) und Chloranils (Quadrate). (Die Zahlen an den Meßpunkten beziehen sich auf Tab. 1)

Dieser Zusammenhang läßt sich damit begründen, daß die Breite der *CT*-Banden nicht nur durch die Schwingungsstruktur und das Franck-Condon-Prinzip, sondern auch durch Schwankungen des zwischenmolekularen Abstandes bedingt ist. Letztere führen zu einer Verbreiterung der Banden; sie werden um so ausgeprägter sein, je geringer die Bindungsenergie zwischen den *MV*-Komponenten ist. Da aber nach dem in Abschnitt 1 Gesagten $\tilde{\nu}_{\max}$ in Näherung um so größer ist, je kleiner die Bindungsenergie des *CT*-Komplexes ist, erscheint es verständlich, wenn die Bandenbreite $(\tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_L)$ etwa proportional zu $\tilde{\nu}_{\max}$ zunimmt.

Es gibt von dieser Gesetzmäßigkeit gewisse Ausnahmen [vgl. auch S. 48 und Gl. (1)].

1. Echte Ausnahmen: a) Wenn die Donatorkomponente ein räumlich ausgedehntes konjugiertes System besitzt (Diphenylpolyene, Tetracen), hat sie eine relativ niedrige Ionisierungsenergie und damit langwellige Absorption, jedoch nur eine geringe van der Waalssche Wechselwirkungsenergie W_0, weil der Akzeptor nur mit räumlich begrenzten Molekülbezirken des Donators in Wechselwirkung treten kann. Damit ist auch nach Gl. (1) die gesamte Bindungsenergie ΔH relativ klein, woraus eine im Verhältnis zur langwelligen Lage zu breite Bande resultiert. b) Sterische Effekte können ebenfalls eine im Verhältnis zur Ionisierungsenergie zu kleine Bindungsenergie und damit zu breite Bande verursachen (siehe z. B. die Jodkomplexe von Hexaäthylbenzol im Vergleich zu Hexamethylbenzol in Abb. 3).

2. Scheinbare Ausnahmen: Bei MV, für die eine CT-Absorption mit zwei Maxima zu erwarten ist, die jedoch so nahe beieinander liegen, daß sie nicht getrennt werden, wird *eine* sehr breite Bande gefunden. Dies gilt z. B. für Trinitrobenzol-Durol, dessen CT-Bande bei tiefer Temperatur in zwei Maxima aufspaltet[17] und wahrscheinlich auch für Chloranil-Phenanthren. MV mit *aufgelösten* Doppelbanden verhalten sich in bezug auf ihre langwellige Bande normal.

Beachtet man die genannten Ausnahmen (die entsprechenden Meßpunkte sind in Abb. 4 eingeklammert), so ergibt die Methode der kleinsten Fehlerquadrate die in der Abb. 4 als gestrichelte Gerade eingetragene Beziehung

$$(\tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_L) = 0{,}65 + 0{,}078 \cdot \tilde{\nu}_{\max}, \tag{6}$$

die sich innerhalb des Fehlerbereiches durch die in Abb. 4 als ausgezogene Gerade dargestellte Beziehung

$$\tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_L = 0{,}104 \cdot \tilde{\nu}_{\max} \tag{7}$$

wiedergeben läßt. Damit bekommt man aus (4)

$$f_{opt} = 1{,}7 \cdot 10^{-9} \cdot \varepsilon_{\max} \cdot \tilde{\nu}_{\max}. \tag{8}$$

Diese Gleichung werden wir unten (S. 47) wieder benutzen.

4. Die Oszillatorenstärke nach der quantenmechanischen Theorie der *EDA*-Komplexe

Beschreibt man den Grund- und Anregungszustand der MV durch die Wellenfunktionen

$$\begin{aligned} \psi_N &= a \cdot \psi_0 + b\,\psi_1, \\ \psi_E &= a^* \cdot \psi_1 - b^* \cdot \psi_0; \end{aligned} \tag{9}$$

[17] J. Czekalla, G. Briegleb und W. Herre, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 712.

so läßt sich für das Übergangsmoment μ_{EN} der CT-Bande der Ausdruck

$$\mu_{EN} = [a^*b + S/2 \cdot (aa^* - bb^*)]\, \mu_1 \tag{10}$$

ableiten[2]. μ_1 ist das Dipolmoment der polaren Grenzform, S das Überlappungsintegral,

$$S = \int \psi_0\, \psi_1\, d\tau.$$

Da das Übergangsmoment mit der Oszillatorenstärke durch die Gleichung

$$f_{theor} = 3{,}55 \cdot 10^{-7} \cdot \tilde{\nu}_{\max} \cdot \mu_{EN}^2 \tag{11}$$

zusammenhängt, läßt sich mit (10) und (11) f berechnen, wenn die Koeffizienten der Eigenfunktionen (9) aus Dipolmomentmessungen an CT-Komplexen bekannt sind. Für diese Fälle ist dann ein Vergleich von (11) und (8) möglich.

Tab. 2 zeigt das Ergebnis für die wenigen MV, bei denen alle Daten gemessen sind. Die Übereinstimmung zwischen f_{opt} und f_{theor} ist befriedigend. Jedoch fällt auf, daß die Werte nach Gl. (11) im allgemeinen etwas zu hoch sind.

Tabelle 2. *Vergleich der nach Gl. (11) und (8) berechneten Oszillatorenstärken einiger Elektronenüberführungsbanden*

Molekülverbindung	f_{theor} (Gl. 11)	f_{opt} (Gl. 8)
Trinitrobenzol-Hexamethylbenzol	0,116	0,093
Trinitrobenzol-Stilben	0,112	0,072
Trinitrobenzol-Naphthalin	0,101	0,066
Trinitrobenzol-Durol	0,089	0,087
Chloranil-Hexamethylbenzol	0,101	0,090

Es scheint, daß diese zu hohen f_{theor} darauf zurückzuführen sind, daß das experimentell gemessene Dipolmoment der aus dipollosen Komponenten zusammengesetzten EDA-Komplexe nicht ohne weiteres dem Mesomeriemoment gleichgesetzt werden darf. Wenn der Akzeptor polare Gruppen hat, die sich vektoriell zu Null addieren (z. B. Trinitrobenzol oder Chloranil), so ist $\mu_{\exp}$ die Summe des Mesomeriemomentes und des durch die polaren Gruppen des Akzeptors im Donator induzierten Momentes μ_{ind}, das parallel zum Mesomeriemoment μ_M, d. h. in z-Richtung senkrecht zu den parallel gelagerten Ringebenen des D- und A-Moleküls liegt. Es gilt also

$$\mu_{\exp} = \mu_M + \mu_{ind}. \tag{12}$$

Daraus ergibt sich, daß $\mu_M < \mu_{\exp}$ ist. Würde man daher mit dem um μ_{ind} verkleinerten experimentellen Dipolmoment, das dem effektiven Mesomeriemoment entspricht, die Koeffizienten der Eigenfunktionen (9) und daraus nach (10) die Übergangsmomente neu berechnen, so würden die daraus nach (11) berechneten f-Werte alle kleiner werden als die in Tab. 2 angegebenen und sich somit den experimentellen Werten besser angleichen.

μ_{ind} läßt sich in grober Näherung unter Zugrundelegung einer plausiblen geometrischen Konfiguration der MV-Komponenten abschätzen. Für Trinitrobenzol-Hexamethylbenzol erhält man mit einem nach (12) durch μ_{ind} korrigierten Mesomeriemoment $f'_{theor} \approx 0{,}086$ statt $f = 0{,}116$.

Da die Berechnung der induzierten Momente nur näherungsweise möglich ist, kann Gl. (11) als experimentell bestätigt gelten. Um sie jedoch für unsere Zwecke weiter verwenden zu können, muß sie noch in etwas anderer Weise dargestellt werden.

Beschränken wir uns auf den weitaus häufigsten Fall, daß die Anteiligkeit der polaren Struktur am Grundzustand nur gering, im angeregten Zustand aber groß ist, so gilt für die Koeffizienten in Gl. (9)

$$a \gg b, \quad a^* \gg b^*, \quad aa^* \approx 1. \tag{13}$$

Gl. (10) vereinfacht sich dann mit[2]

$$b = a \cdot R_N/\beta_0 \tag{14}$$

zu

$$\mu_{EN} = (R_N/\beta_0 + S/2) \cdot \mu_1 \tag{15}$$

R_N = Resonanzenergie im Grundzustand
$\beta_0 = H_{01} - S \cdot W_0$
$H_{01} = \int \psi_0 \cdot H \cdot \psi_1 \, d\tau$
W_0 = klassischer Anteil der Bindungsenergie im Grundzustand.

Empirisch wurde gefunden, daß (für $S \approx 0{,}1$)

$$S \approx 0{,}4 \cdot R_N/\beta_0 \tag{16}$$

ist, womit aus (15)

$$\mu_{EN} = 1{,}2 \cdot R_N \cdot \mu_1/\beta_0 \tag{17}$$

wird. Für f_{theor} folgt damit

$$f_{theor} = 5{,}1 \cdot 10^{-7} \cdot \tilde{\nu}_{\max} \, (R_N \cdot \mu_1/\beta_0)^2. \tag{18}$$

5. Die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten ε_{max} von $h\nu_{max}$ und ΔH

Durch Gleichsetzen von f_{theor} (Gl. 18) und f_{opt} (Gl. 8) erhält man nunmehr

$$\varepsilon_{max} = 300 \cdot \mu_1^2 \frac{R_N^2}{\beta_0^2}. \tag{19}$$

Zur weiteren Vereinfachung kann für MV mit ähnlicher Konfiguration

$$\mu_1 = e \cdot r_{AD} = \text{const} \approx 16\,D \tag{20}$$

gesetzt werden.

Ferner gilt[2]

$$R_N = -\beta_0^2/(W_1 - W_0) = -\beta_0^2/(h\nu_{max} + R_N - R_E) \tag{21}$$

(R_E = Resonanzenergie im angeregten Zustand).

In allen bisher einer Berechnung zugänglichen Fällen (siehe Anhang) ergibt sich empirisch, daß

$$R_E \approx -2{,}5\ R_N \tag{22}$$

ist, so daß man für (21) nach Umformung bekommt:

$$\beta_0^2 = -R_N\,(h\nu + 3{,}5\ R_N). \tag{23}$$

Aus (19) mit (20) folgt dann die Endgleichung

$$\varepsilon_{max} = \frac{7{,}7.10^4}{h\nu/|R_N| - 3{,}5}. \tag{24}$$

Man ersieht daraus, daß ε_{max} vom Verhältnis $h\nu/|R_N|$ abhängen sollte.

Die theoretisch-empirische Beziehung (24) ist für die — allerdings nur wenigen — Komplexe, für die die Resonanzenergien bekannt sind, überprüfbar.

Die dazu erforderlichen R_N-Werte sind im Anhang mit verbesserten Meßdaten nach der in einer vorangegangenen Arbeit[4] angegebenen Methode berechnet. Tab. 3 gibt eine Zusammenstellung der R_N-Werte und der nach (24) berechneten ε_{max} im Vergleich zu den entsprechenden experimentell gemessenen Werten.

Die Übereinstimmung der nach (24) berechneten ε_{max} mit den experimentellen Werten ist befriedigend.

Tabelle 3. *Vergleich der nach Gl. (24) berechneten mit den experimentell gemessenen Extinktionskoeffizienten*

Molekülverbindung	R_N [kcal]	ε_{max} (Gl. 24)	ε_{max} [exper.]
Trinitrobenzol-Hexamethylbenzol	−2,2	2600	2150
Trinitrobenzol-Stilben	−2,0	2500	1640
Trinitrobenzol-Naphthalin	−1,8	1950	1440
Trinitrobenzol-Durol	−1,35	1300	1755
Chloranil-Hexamethylbenzol	−1,95	3100	2750

(24) läßt sich nicht weiter vereinfachen, da zwischen R_N und $h\nu$ keine einfache theoretische Beziehung besteht und auch kein empirischer Zusammenhang ermittelt werden kann; dazu ist vorerst noch von zu wenigen *EDA*-Komplexen die Resonanzenergie bekannt.

Es gilt jedoch allgemein

$$R_N = \gamma \cdot \Delta H, \tag{25}$$

wobei γ einen zunächst unbekannten Proportionalitätsfaktor bedeutet. Damit wird aus (24)

$$\varepsilon_{max} = \frac{7{,}7 \cdot 10^4}{\dfrac{h\nu}{\gamma \cdot |\Delta H|} - 3{,}5}. \tag{26}$$

Wenn man für γ gewisse Annahmen macht, läßt sich (26) wenigstens zur Abschätzung der ε_{max}-Werte verwenden:

Bei *EDA*-Komplexen mit stark polaren Gruppen (z. B. mit Trinitrobenzol oder Chloranil als Akzeptoren) ist der klassische Energieanteil W_0 so groß, daß die Resonanzenergie nur einen Bruchteil der gesamten Bindungsenergie ausmacht. Zur Abschätzung der zu erwartenden γ-Werte kann man die im Anhang dieser Arbeit neu durchgeführte Energieanteilberechnung verwenden. Wenn man berücksichtigt, daß die γ-Werte der Tab. 6 wegen der Vernachlässigung des induzierten Moments generell zu groß sind, wird man hier γ etwa zwischen 0,15 und 0,6 erwarten.

Für *EDA*-Komplexe mit unpolaren Komponenten, z. B. für die *MV* des Jods, muß eine etwas andere Abschätzung benutzt werden. Hier würde man zunächst $\Delta H = R_N$ erwarten, da der klassische Anteil der Bindungsenergie nahezu Null sein sollte. Die Energieanteilberechnung[4] zeigt jedoch, daß W_0 sogar positiv, damit $R_N > \Delta H$ und

somit $\gamma > 1$ ist. Wir benutzen hier zur Abschätzung der γ-Werte die Grenzen $1 < \gamma < 3$*.

In den Abb. 5 und 6 sind die gemessenen lg ε_{max}-Werte als Funktion von lg $\frac{h\nu}{|\Delta H|}$ aufgetragen. Die eingezeichneten Kurven begrenzen jeweils den Bereich, in dem nach (26) ε_{max} zu erwarten ist, wenn man für γ die oben diskutierten Grenzwerte annimmt.

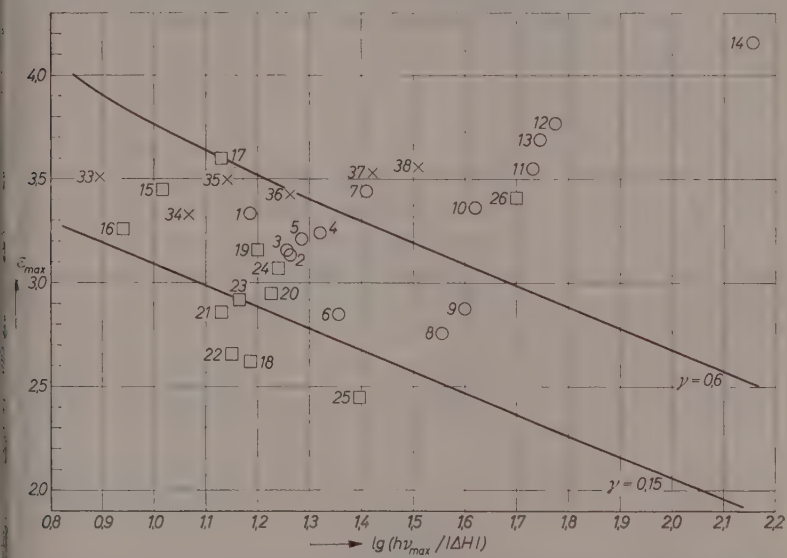


Abb. 5. Die Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten von $h\nu/|\Delta H|$ für *EDA*-Komplexe des Trinitrobenzols (Kreise), des Chloranils (Quadrate) und des Tetracyanäthylens (Kreuze). (Die Zahlen an den Meßpunkten beziehen sich auf Tab. 1.) Die Kurven wurden nach Gl. (26) mit $\gamma = 0{,}15$ bzw. 0,6 berechnet

Aus den Abbildungen ist ersichtlich**, daß die ε_{max}-Werte einer großen Zahl von Komplexen in dem erwarteten Bereich liegen. Zu *kleine* ε_{max}-Werte findet man hauptsächlich bei einigen Chloranil-Komplexen, sie liegen alle bei *kleinen* $h\nu/|\Delta H|$-Werten, d. h. bei

* Die Anwendung der Gl. (26) auf die Jodkomplexe setzt allerdings die — mangels experimenteller Daten nicht prüfbare — Gültigkeit der empirischen Beziehung (7) für diese Gruppe von *MV* voraus.

** Es sei darauf hingewiesen, daß wegen der in Kap. 1 erwähnten im wesentlichen gegenläufigen Konstitutionsabhängigkeit von $h\nu$ und ΔH *kleinen* $h\nu/|\Delta H|$-Werten *große* $|\Delta H|$-Werte entsprechen und umgekehrt.

großen Bildungswärmen. Durchweg zu große ε_{max}-Werte treten dagegen bei den Komplexen mit kleinem ΔH, d. h. großen $h\nu/|\Delta H|$-Werten auf. Eine Interpretation dieser Abweichungen soll im folgenden versucht werden.

Für die zu kleinen Extinktionskoeffizienten der Chloranilkomplexe kann folgende Erklärung vermutet werden: Die für die klassischen Wechselwirkungskräfte (Dipolinduktion, Dispersionseffekt) maßgebliche Konfiguration optimaler Bindungsenergie kann unter Umständen

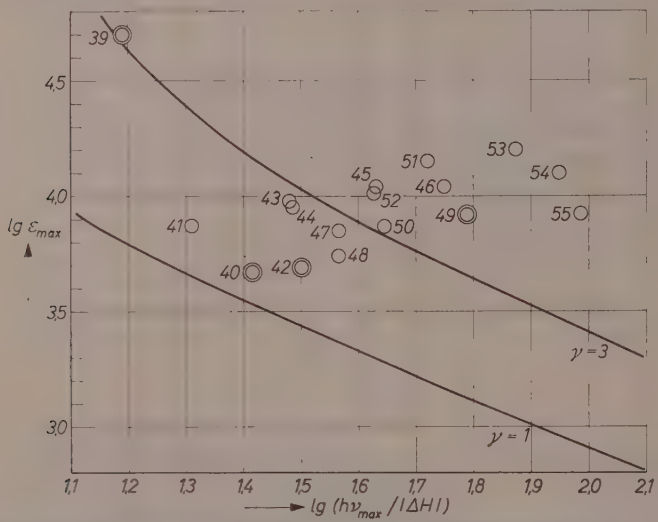


Abb. 6. Die Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten von $h\nu/|\Delta H|$ für *EDA*-Komplexe des Jods. (Die Zahlen an den Meßpunkten beziehen sich auf Tab. 1.) Die Kurven wurden nach Gl. (26) mit $\gamma = 1$ bzw. 3 berechnet

verschieden sein von einer unter Zugrundelegung einer Wechselwirkung mit quantenmechanischen Resonanzkräften (intermolekulare Mesomerie) zu fordernden Struktur einer bestimmten Symmetrie, die zugleich auch einer maximalen Wahrscheinlichkeit (Ausbeute) bei einer Elektronenüberführung durch Lichtabsorption entspricht*.

Bei Akzeptoren mit so vielen polaren Gruppen wie Chloranil können die klassischen Van der Waalsschen Kräfte konfigurations-

* Anm. bei der Korrektur: In meiner kürzlich erschienenen Arbeit von J. N. Murell, J. Amer. chem. Soc. 81 (1959) 5037, wird ebenfalls auf eine solche Möglichkeit hingewiesen.

bestimmend sein und zu einer für den CT-Vorgang ungünstigen Konstellation der MV führen. Dies hätte eine starke Verringerung der Oszillatorenstärke der CT-Banden zur Folge.

Bei den MV des Jods ist dieser Effekt wegen des Fehlens des Einflusses polarer Gruppen nicht zu erwarten. Daher wird sich wenigstens in Lösungen die für die quantenmechanischen CT-Effekte günstigste Konfiguration einstellen. Bei den Jod-Komplexen findet man daher auch keine systematischen Abweichungen nach zu kleinen ε_{max}-Werten bei kleinen $h\nu/|\Delta H|$-Werten. Überraschend fügen sich die Komplexe mit lokalisierter Wechselwirkung (in Abb. 6 wieder als Doppelkreise hervorgehoben) gut in den allgemeinen Gang der Daten ein.

Die *zu hohen* ε_{max}-Werte von EDA-Komplexen im Bereich kleinerer Bindungsenergien und hoher $h\nu$-Werte können damit im Zusammenhang stehen, daß nach Evans und Mulliken[18] die Lichtabsorption auch in einem Stoßkomplex stattfinden kann. Der Anteil solcher Stoßkomplexe an der meßbaren Gesamtabsorption ist um so größer, je kleiner die Gleichgewichtskonstante der MV-Bildung ist. Man bekommt bei der Ermittlung des Extinktionskoeffizienten ε_{max} nach den üblichen Auswerteverfahren dann nicht ε_{max} für thermodynamisch stabile MV, sondern den höheren Wert $\bar{\varepsilon}_{max}$, der den Anteil der Stoßkomplexe mitenthält. Legt man ein einfaches statistisches Modell zugrunde, so läßt sich folgender Zusammenhang zwischen diesen Größen herleiten[19]

$$\varepsilon_{max} = \bar{\varepsilon}_{max} \cdot \frac{K}{K + \varrho}, \tag{27}$$

worin ϱ etwa ein Maß für die Zahl der (im allgemeinen im Überschuß vorhandenen) Donatormoleküle ist, die in der Nähe eines Akzeptormoleküls in einer für einen „aktiven" Stoß günstigen Position liegen. K ist die auf Molenbrüche bezogene Gleichgewichtskonstante.

Für die Jodkomplexe mit methylierten Benzolen errechneten Orgel und Mulliken[19] ein ϱ von 4 bis 5. Die in Abb. 6 für Jod-Komplexe dargestellten Meßwerte lassen sich durch (27) mit $\varrho = 5$ so korrigieren, daß sie in den nach (26) zu erwartenden Bereich für ε_{max} zu liegen kommen. Für die rein organischen MV (Abb. 5) muß man $\varrho = 8$ bis 10 annehmen, um die zu hohen ε-Werte durch (27) in den Erwartungsbereich zu bringen. Diese ϱ-Werte sind allerdings zu hoch,

---

[18] D. F. Evans, J. chem. Physics **23** (1955) 1424; R. S. Mulliken, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75** (1956) 845.

[19] L. E. Orgel and R. S. Mulliken, J. Amer. chem. Soc. **79** (1957) 4839.

um sie im Sinne der Theorie deuten zu können. Entweder ist das Modell[19] zu einfach, oder es spielen noch andere, nicht näher bekannte Faktoren für die Abweichungen der ε_{max}-Werte von dem zu erwartenden Bereich bei kleinen Bindungsenergien eine Rolle*.

Systematische Messungen bei tiefen Temperaturen würden die Rolle von Stoßkomplexen bei der CT-Absorption vermutlich weiter klären können.

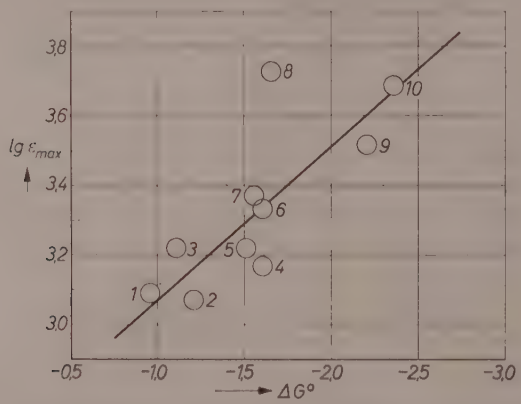


Abb. 7. Die Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten von $\Delta G°$ bei −160°C (in Propyläther/Isopentan) (Messungen aus[17,20,21]) 1 = Trinitrotoluol-Hexamethylbenzol, 2 = Trinitroanisol-Hexamethylbenzol, 3 = Pikrylchlorid-Hexamethylbenzol, 4 = Trinitrobenzol-Hexamethylbenzol, 5 = Trinitrobenzol-Anthracen, 6 = Tetrachlorphthalsäureanhydrid-Anthracen, 7 = Trinitrobenzoesäure-Hexamethylbenzol, 8 = 2,5-Dichlorchinon-Hexamethylbenzol, 9 = Tetrachlorphthalsäureanhydrid-Hexamethylbenzol, 10 = Chloranil-Hexamethylbenzol

Es wurde auch schon ein Zusammenhang zwischen ε_{max} und der freien Energieänderung $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ diskutiert, der aber theoretisch nicht begründbar ist, da der Einfluß des Entropiegliedes $T \cdot \Delta S$ nicht konstant und nicht theoretisch vorhersagbar ist. Bei tiefen Temperaturen fällt jedoch das Entropieglied wenig ins Gewicht, so daß man ε_{max} und ΔG in Beziehung setzen kann, indem man in (24)

* Anm. bei der Korrektur: Murell, loc. cit., deutet die hohen ε-Werte in Stoßkomplexen mit der Annahme, daß der CT-Anregungszustand mit energetisch vergleichbaren Anregungszuständen des Donator-Kations gemischt ist, wodurch das für den Übergang maßgebende Überlappungsintegral höhere Werte annimmt und somit ein CT-Übergang begünstigt wird.

Tabelle 4. *Temperaturabhängigkeit von ε_{max} für einige MV des Hexamethylbenzols*

Molekülverbindung	ε_{max} 20°C	Lit.	ε_{max} 160°C	Lit.
Trinitrobenzol-Hexamethylbenzol	2150	[4]	1500	[21]
Tetrachlorphthalsäureanhydrid-Hexamethylbenzol	1610	[22]	3400	[21]
Tetracyanäthylen-Hexamethylbenzol	4400	[8]	9500	[21]
Chloranil-Hexamethylbenzol	2750	[7]	4900	[20]

ΔH durch ΔG ersetzt. Für einige *EDA*-Komplexe, bei denen K_c bei −160°C bisher bestimmt wurde[20,21], sind die Ergebnisse in Abb. 7 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß hier — innerhalb der Grenzen, die durch die etwas unterschiedlichen klassischen Anteile der Bindungsenergie gegeben sind, ε_{max} mit kleiner werdendem ΔG der *MV* tatsächlich abnimmt. Dies ist zugleich eine Bestätigung dafür, daß in fluiden Lösungen bei normaler Temperatur Stoßkomplexe für die anomal hohen Extinktionskoeffizienten wenigstens teilweise verantwortlich sind.

Daß die Verhältnisse recht kompliziert sind, geht z. B. auch daraus hervor, daß die ε_{max}-Werte in manchen Fällen ziemlich stark temperaturabhängig sind, Größe und Vorzeichen dieser T-Abhängigkeit jedoch selbst bei scheinbar ähnlichen *MV* sehr verschieden sein können. Tab. 4 gibt dafür einige Beispiele. Hier kommt wieder zum Ausdruck, daß in vielen Fällen die Konfiguration maximaler Bindungsenergie nicht mit der Konfiguration maximaler Elektronenübergangswahrscheinlichkeit identisch ist. Bei Temperaturänderung kann sich ein solcher Konfigurationsunterschied ausgleichen oder auch vergrößern.

ANHANG

Neuberechnung der verschiedenen Energieanteile der zwischenmolekularen Bindung in *EDA*-Komplexen

Bei Kenntnis der Bildungswärme ΔH, der *CT*-Energie $h\nu$ und des Mesomeriemoments μ_M ist die Berechnung der einzelnen Energiebeträge der *EDA*-Wechselwirkung (vgl. z. B. das Energieschema in [3], Abb. 1) möglich[4]. Wir wiederholen hier diese Berechnung nach dem

[20] J. Czekalla, G. Briegleb, W. Herre und R. Glier, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61** (1957) 537.

[21] J. Czekalla, ibid. **63** (1959) 1157.

[22] J. Czekalla und K. O. Meyer, noch unveröffentlicht.

Tabelle 5. *Neuberechnung der Energieanteile der MV-Bildung* (in kcal)

Akzeptor	s-Trinitrobenzol				Chloranil
Donator	Hexamethylbenzol	Stilben	Naphthalin	Durol	Hexamethylbenzol
$W_N = \Delta H$	−4,7	−3,8	−4,3	−4,0	−5,35
W_0	−2,5	−1,8	−2,5	−2,65	−3,4
R_N	−2,2	−2,0	−1,8	−1,35	−1,95
W_1	51,5	52,1	56,5	57,9	36,9
W_E	56,0	56,4	60,6	61,4	40,8
R_E	4,5	4,3	4,1	3,5	3,9
$W_E - W_N = h\nu_0$	60,7	60,2	64,9	65,4	46,1
$W_1 - W_0$	54,0	53,9	59,0	60,6	40,3
β_0	−10,85	−10,4	−10,2	− 9,05	− 8,85
β_1	−15,9	−15,4	−15,8	−14,9	−12,6
$\gamma = R_N/\Delta H$	0,47	0,53	0,42	0,34	0,36

in [4] angegebenen Verfahren unter Verwendung folgender verbesserter Daten:

a) Die Bildungswärmen der MV, ΔH, sind um 0,2 kcal erhöht worden, da der früheren Berechnung die thermodynamisch inkorrekte Temperaturabhängigkeit von K_c (c = Molarität) zugrunde gelegt worden war[23].

b) Für $h\nu$ verwenden wir die inzwischen durch Fluoreszenzmessungen zugänglich gewordenen 0,0-Frequenzen der CT-Banden[17,20].

Für μ_M wird μ_{exp} verwendet, da sich die induzierten Momente μ_{ind} nicht genügend genau angeben lassen, um $\mu_M = \mu_{exp} - \mu_{ind}$ berechnen zu können. Der dadurch bedingte systematische Fehler der Rechnung führt z. B. zu großen R_N-Werten, d. h. die Resonanzenergie ist kleiner als hier berechnet, so daß nach (24) auch systematisch zu große ε_{max}-Werte gefunden werden.

Die in dieser Arbeit zitierten eigenen Untersuchungen wurden durch die Forschungsgemeinschaft und den Verband der Chemischen Industrie unterstützt, wofür auch an dieser Stelle vielmals gedankt sei.

[23] H. Mauser, Z. Naturforsch. 11a (1956) 123.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 55—65 (1960)

Analyse der Restgase über im Ultrahochvakuum aufgedampften Metallfilmen mit Hilfe des Omegatrons

Von

H. Gentsch

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover

Herrn Prof. Dr. R. Suhrmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 23. 12. 59)

Das Omegatron, ein Massenspektrometer nach dem Cyclotronprinzip, eignet sich zur Gasanalyse im Druckbereich von 10^{-6} bis 10^{-10} Torr Gesamtdruck. Über Aufbau und Arbeitsweise des Omegatrons wird kurz berichtet. Analysiert wurden die Restgasgemische über im Ultrahochvakuum aufgedampften Eisen-, Nickel- und Platinfilmen bei Temperaturen von 20, 100 und 200 °C. Die Analysen geben Aufschluß darüber, welche Gase an einer geringen Vorbelegung der Metallfilme beteiligt sind und welche Temperaturen für den Temperungsvorgang am zweckmäßigsten gewählt werden, wenn der Grad der Vorbelegung klein bleiben soll.

Einleitung

Die Annahme einer elektronischen Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat bei der Chemisorption konnte in den letzten Jahren durch eine Reihe aufschlußreicher Arbeiten gestützt werden[1–4]. Verschiedene Wege wurden beschritten, um die Stärke der Polarisation der adsorbierten Molekeln und die Richtung der Elektronenverschiebung experimentell zu bestimmen. Von ihnen seien einige

[1] J. C. P. Mignolet, Discuss. Faraday Soc. 8 (1950) 105.

[2] R. Suhrmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56 (1952) 351.

[3] R. Suhrmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60 (1956) 804.

[4] R. Suhrmann und G. Wedler, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63 (1959) 748.

genannt: 1. Messung des Kontaktpotentials[1]; 2. Messung der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit dünner Filme bei der Chemisorption von Gasen an Metallen und Halbleitern[2,3,4]; 3. Messung der Änderung des Elektronenaustrittspotentials[2,3,4].

Zur Erzielung einigermaßen übersichtlicher Verhältnisse mußte unter saubersten Bedingungen, häufig sogar im Ultrahochvakuum, gearbeitet werden, um unkontrollierbare störende Nebenreaktionen weitgehend auszuschalten.

Da völlig unbelegte Metallfilme auch unter den Bedingungen des Ultrahochvakuums nicht zu erreichen sind, erschien es wünschenswert, eine qualitative und quantitative Aussage über die Vorbelegung der Metallfilme machen zu können. Derartige Untersuchungen sind mit dem Omegatron möglich.

Das Omegatron

1. Prinzipielles

Die Meßgrenze der gebräuchlichen Massenspektrometer liegt bei Drucken von ca. 10^{-5} Torr und einem Vorratsvolumen von einigen Litern Inhalt. Die Herstellungsbedingungen für Metallfilme sind jedoch in den letzten Jahren soweit verfeinert worden, daß Gasdrucke in den Größenordnungen von 10^{-7} bis 10^{-10} Torr vorliegen. Dieser Bereich läßt sich nicht mehr mit dem üblichen Massenspektrometer, jedoch mit dem Omegatron erfassen. Sommer, Thomas und Hipple[5] verwandten dieses auf dem Prinzip des Cyclotrons arbeitende Massenspektrometer erstmalig zu genauen Messungen des e/m-Verhältnisses von Protonen. Mit einer von Alpert[6] angegebenen vereinfachten Ausführung lassen sich Partialdruckmessungen im Ultrahochvakuum durchführen.

Ionisierte Gasmolekeln, welche sich auf Grund ihrer thermischen Energie in einem Magnetfeld bewegen, laufen auf Kreis- oder Schraubenbahnen kleinen Durchmessers mit der Kreisfrequenz

$$\omega = \frac{e \cdot B}{m} \tag{1}$$

(e Elementarladung, B magnetische Induktion, m Masse) um die Feldlinien. Wirkt ein elektrisches Wechselfeld mit der Frequenz $\nu_a = \frac{\omega_a}{2\pi}$ senkrecht zur Richtung des Magnetfeldes, so werden nur Ionen der

[5] Sommer, Thomas and Hipple, Physic. Rev. **82** (1951) 697.

[6] J. Alpert, J. appl. Physics **25** (1954) 202.

spezifischen Ladung e/m_a in Resonanz beschleunigt, d. h. ihre Bahngeschwindigkeit wächst synchron mit der Frequenz des Feldes periodisch an, wobei sich ihre Bahnen spiralartig erweitern.

2. Aufbau der Meßröhre

Abb. 1 zeigt die Anordnung der Elektroden. Unter einer Spannung von 150 V fließt von der Kathode K (0,12 mm ⌀ W-Draht) ein Elektronenstrom parallel zum Magnetfeld B durch die Bohrungen in

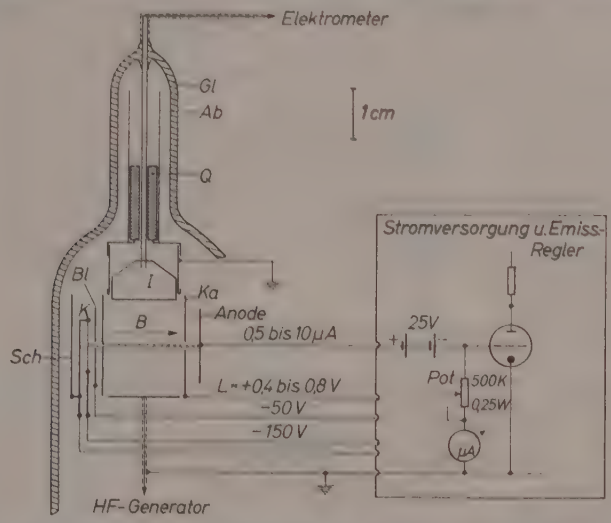


Abb. 1. Schema der Omegatronröhre im Schnitt mit Stromversorgung. *Sch* Schirm, *K* Kathode, *Bl* Blende, *B* Richtung des Magnetfeldes, *Ka* Kastenelektrode, *I* Ionensammler, *Q* Quarzisolator, *Ab* Abschirmung, *Gl* Glaskolben

Blende *Bl* (1 mm ⌀) und Kasten *Ka* (0,8 und 1,2 mm ⌀) zur Anode, die sich zur Vermeidung von Sekundärelektronen auf positivem Potential befindet. Der Kasten von quadratischem Querschnitt ist in Richtung des Elektronenstrahles etwas verkürzt. Das elektrische Wechselfeld liegt zwischen Bodenblech und geerdetem Deckel des Arbeitsraumes. Das Ionensammlerblech *I* ragt durch einen schmalen Spalt im Deckel in den Arbeitsraum hinein.

Sämtliche Innenteile der Röhre wurden aus Molybdän gefertigt und mit Platin punktgeschweißt, um die Metallteile durch Glühen mit Hilfe eines Glühsenders bei 1400 °C schnell entgasen zu können.

3. Arbeitsweise

Restgasmolekeln werden längs des Elektronenstrahles ionisiert und beschreiben die oben genannten Bahnen im Magnetfeld. Ionen, die in Resonanz mit dem elektrischen Feld umlaufen, werden beschleunigt und erreichen auf Spiralbahnen den Ionensammler I. Diese Ionen bewegen sich gleichzeitig entsprechend der Axialkomponente ihrer Ausgangsgeschwindigkeit parallel zum Magnetfeld und würden, bliebe diese Bewegung ungesteuert, in der Mehrzahl mit den Elektroden des Omegatrons kollidieren, bevor sie zum Ionensammler beschleunigt sind. Um dies zu verhindern, wird ein positives Leitpotential L angewandt, dessen Verlauf und Stärke einen bemerkenswerten Einfluß auf die Charakteristik des Omegatrons ausübt.

Der Poldurchmesser des Magneten beträgt 100 mm. Die Luftspaltinduktion ist 0,38 $[\mathrm{V} \cdot \mathrm{sec} \cdot \mathrm{m}^{-2}] \mathrel{\widehat{=}}$ 3800 Gauß bei 38 mm Luftspalt. Zur Ionenstrommessung diente ein elektronisches Schwingkondensator-Elektrometer mit einer Empfindlichkeit von $1 \cdot 10^{-15}$ A/Skt. Die Hochfrequenzspannung bis 3 V_{eff} lieferte ein Video-Breitband-Meßsender.

4. Empfindlichkeit und Auflösungsvermögen

Nach Sommer[5] und Mitarbeitern ist das Auflösungsvermögen des Omegatrons gegeben durch

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{e\,(d \cdot B)^2}{U \cdot m} \tag{2}$$

(d Abstand Ionensammler-Elektronenstrahl, U Scheitelspannung). Durch Verwendung eines permanenten Magneten ist B gegeben. Bei einem Polabstand von 38 mm mußte d entsprechend klein gehalten werden. Als frei wählbarer Parameter verbleibt die HF-Spannung U. Ihre Verkleinerung erhöht zwar das Auflösungsvermögen, führt aber zu einer starken Verminderung des Ionenstromes. Es muß also ein Kompromiß zwischen Empfindlichkeit und Auflösungsvermögen gefunden werden.

Bei noch laufenden Untersuchungen konnte das Auflösungsvermögen ohne Einbuße an Empfindlichkeit von ca. 30 auf 50 für Masse 28 erhöht werden. Erreicht wurde diese Verbesserung durch Vorgabe eines positiven Potentials von 0,4 V auf den Ionensammler. Vermutlich kommt die größere Trennschärfe dadurch zustande, daß Ionen, die nur teilbeschleunigt sind, die Potentialschwelle am Ionensammler nicht

überwinden können. Die Massen 28, 29 und 30 konnten auf diese Weise klar getrennt werden.

Die Druckempfindlichkeit s des Omegatrons wurde mit dem Ionisationsmanometer nach der Beziehung

$$s = \frac{I_i}{I_e \cdot p} \tag{3}$$

bestimmt (I_i Ionenstrom [A], I_e Elektronenstrom [A], p Druck [Torr]). Durch Vergleich mit dem Mc Leodschen Manometer ergab sich s zu 10 für das Ionisationsmanometer mit Stickstoff als Eichgas, dessen Ionisierungswahrscheinlichkeit gleich 1 gesetzt wird. Die gleiche Empfindlichkeit wurde durch geeignete Wahl von Leitpotential L und HF-Spannung U am Omegatron erzielt.

Die Meßapparatur

Abb. 2 zeigt das Schema der Meßapparatur. An einen Hochvakuumpumpstand, bestehend aus Vorpumpe, zwei hintereinandergeschalteten Hg-Diffusionspumpen D_1 und D_2, einem Magnetventil V und zwei Kühlfallen KF, sind Meßzelle MZ, Ionisationsmanometerröhre IM und Omegatronröhre Om angeschmolzen. Die gesamte Apparatur konnte auf 350 °C geheizt werden.

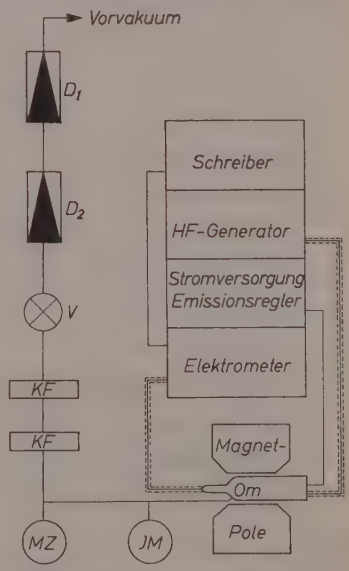


Abb. 2. Schema der Meßapparatur. D_1, D_2 Diffusionspumpen, V Magnetventil, KF Kühlfalle, MZ Meßzelle, IM Ionisationsmanometerröhre, Om Omegatron

Der Gesamtdruck wurde mit einer Alpertschen Ionisationsmanometerröhre gemessen. Die Ionenpumpgeschwindigkeit des Manometers konnte durch Verringern des Elektronenstromes auf 10 μA klein gehalten werden, die Pumpwirkung des Omegatrons kann vernachlässigt werden. Störungen, die bei der Druckmessung mit so kleinen Ionisierungsströmen durch Aufladung der Innenwand der Röhre auftraten, ließen sich mit einem geerdeten Halbleiterfilm (SnO_2) beseitigen.

Die Meßzelle bestand aus einem Duran-Glas-Kolben von 250 ml Inhalt. Die Aufdampfwendel befand sich im Mittelpunkt der Kugel *MZ*.

Experimentelles

Um vergleichbare experimentelle Bedingungen zu gewinnen, wurde bei der Erzeugung der Metallfilme eine allgemein angewandte Arbeitsweise gewählt. Verdampft wurde das Metall im Ultrahochvakuum erst dann, wenn bei kurzzeitigem Erhitzen auf die Verdampfungstemperatur keine Druckstöße mehr auftraten. Während des Aufdampfens tauchte die Meßzelle in flüssigen Stickstoff ein. Die Filmdicken betrugen ca. 100 Å.

Massenspektren des Restgasgemisches wurden wie folgt aufgenommen: 1. Untergrundspektrum des Ultrahochvakuums vor dem Aufdampfen des Metallfilms; 2. Spektrum nach Erwärmen des Films auf Zimmertemperatur; 3. Spektrum während des Temperns bei 100 °C; 4. Spektrum während des Temperns bei 200 °C; 5. Spektrum nach Abkühlen auf Zimmertemperatur. Während dieser Messungen war das Magnetventil *V* (Abb. 2) geschlossen. Das Gesamtvolumen des Meßteiles betrug 2,4 Liter.

Verwendete Metalle:

1. Nickel vakuumgeschmolzen (Heraeus),
2. Nickel spektralrein (Johnson, Matthey u. Co., London),
3. Eisen spektralrein (Johnson, Matthey u. Co., London),
4. Platin physikalisch rein (Heraeus).

Ergebnisse und Diskussion

Tab. 1 gibt die Partialdrucke der einzelnen Komponenten und die prozentuale Zusammensetzung des Restgases für die obengenannten Massenspektren an. Die Partialdrucke und Prozentzahlen in Tab. 1 wurden unter Berücksichtigung der Ionisierungswahrscheinlichkeiten[7,8] nach Gleichung 3 berechnet.

Um das Mengenverhältnis $CO : N_2$ der Masse 28 bestimmen zu können, wurden Eichspektren des Stickstoffs und des Kohlenmonoxyds aufgenommen. Aus dem Verhältnis der Ionenströme der

---

[7] S. Dushman and A. H. Young, Physic. Rev. **68** (1945) 278.

[8] S. Wagener and C. B. Johnson, J. sci. Instruments **28** (1951) 278.

Tabelle 1. *Mit dem Omegatron gemessene Partialdrucke über im Ultrahochvakuum aufgedampften Nickel-, Eisen- und Platinfilmen bei verschiedenen Temperaturen unter Berücksichtigung der Ionisierungswahrscheinlichkeiten*[7,8]

Gas	1. Spektrum vor Aufdampfen		2. Spektrum nach Aufdampfen		3. Spektrum Tempern 100 °C		4. Spektrum Tempern 200 °C		5. Spektrum nach Abkühlen	
	p Torr	%	p Torr	%	p Torr	%	p Torr	%	p Torr	%
					Nickel vakuumgeschmolzen					
H_2	—		—		$1{,}0 \cdot 10^{-10}$	0,6	$4{,}2 \cdot 10^{-8}$	54	$2{,}0 \cdot 10^{-10}$	0,4
He	$6{,}3 \cdot 10^{-11}$	10	$6{,}3 \cdot 10^{-10}$	17	$3{,}1 \cdot 10^{-9}$	18	$1{,}9 \cdot 10^{-8}$	24	$2{,}8 \cdot 10^{-8}$	60
H_2O	$6{,}5 \cdot 10^{-11}$	12	—		—		—		—	
CO	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$	42	—		—		—		—	
N_2	$2{,}0 \cdot 10^{-10}$	34	$2{,}8 \cdot 10^{-9}$	75	$1{,}4 \cdot 10^{-8}$	81	$1{,}7 \cdot 10^{-8}$	22	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$	39
Ar	—		—		—		—		—	
CO_2	$1{,}0 \cdot 10^{-11}$	2	$3{,}0 \cdot 10^{-10}$	8	—		—		—	
Σp	$5{,}9 \cdot 10^{-10}$		$3{,}7 \cdot 10^{-9}$		$1{,}7 \cdot 10^{-8}$		$7{,}8 \cdot 10^{-8}$		$4{,}6 \cdot 10^{-8}$	
					Nickel spektralrein					
H_2	$2{,}0 \cdot 10^{-11}$	4	—		$5{,}2 \cdot 10^{-8}$	68	$6{,}2 \cdot 10^{-7}$	41	$1{,}1 \cdot 10^{-9}$	1
He	—		—		$4{,}7 \cdot 10^{-9}$	6	—		$6{,}3 \cdot 10^{-8}$	64
H_2O	$1{,}1 \cdot 10^{-11}$	3	—		$5{,}5 \cdot 10^{-11}$	0,1	$4{,}4 \cdot 10^{-8}$	3	$9{,}5 \cdot 10^{-10}$	1
CO	$2{,}2 \cdot 10^{-10}$	48	—		$2{,}0 \cdot 10^{-9}$	3	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	6	—	
N_2	$2{,}0 \cdot 10^{-10}$	43	$4{,}7 \cdot 10^{-9}$	93	$1{,}7 \cdot 10^{-8}$	22	$7{,}5 \cdot 10^{-7}$	50	$3{,}2 \cdot 10^{-8}$	33
Ar	—		$3{,}4 \cdot 10^{-10}$	7	$9{,}0 \cdot 10^{-10}$	1	—		$1{,}1 \cdot 10^{-9}$	1
CO_2	$1{,}0 \cdot 10^{-11}$	2	—		—		—		—	
Σp	$4{,}6 \cdot 10^{-10}$		$5{,}0 \cdot 10^{-9}$		$7{,}7 \cdot 10^{-8}$		$1{,}5 \cdot 10^{-6}$		$9{,}8 \cdot 10^{-8}$	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Gas	1. Spektrum vor Aufdampfen		2. Spektrum nach Aufdampfen		3. Spektrum Tempern 100 °C		4. Spektrum Tempern 200 °C		5. Spektrum nach Abkühlen	
	p Torr	%	p Torr	%	p Torr	%	p Torr	%	p Torr	%
					Eisen spektralrein					
H_2	—		—		$3{,}0 \cdot 10^{-10}$	2	$4{,}8 \cdot 10^{-8}$	62	$5{,}4 \cdot 10^{-10}$	1
He	—		—		$1{,}9 \cdot 10^{-9}$	15	$9{,}0 \cdot 10^{-9}$	12	$3{,}1 \cdot 10^{-8}$	69
H_2O	—		—		—		$3{,}8 \cdot 10^{-9}$	6	$5{,}2 \cdot 10^{-10}$	1
CO	—		—		—		—		—	
N_2	$8{,}0 \cdot 10^{-9}$	100	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$	86	$9{,}0 \cdot 10^{-9}$	71	$1{,}3 \cdot 10^{-8}$	17	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	26
Ar	—		$1{,}7 \cdot 10^{-9}$	14	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$	12	$1{,}9 \cdot 10^{-9}$	3	$1{,}4 \cdot 10^{-9}$	3
CO_2	—		—		—		—		—	
Σp	$8{,}0 \cdot 10^{-9}$		$1{,}2 \cdot 10^{-8}$		$1{,}3 \cdot 10^{-8}$		$7{,}6 \cdot 10^{-8}$		$4{,}5 \cdot 10^{-8}$	
					Platin physikalisch rein					
H_2	—		—		—		—		—	
He	—		—		$7{,}5 \cdot 10^{-10}$	23	$8{,}0 \cdot 10^{-9}$	13	$1{,}9 \cdot 10^{-8}$	57
H_2O	—		—		—		—		—	
CO	$9{,}0 \cdot 10^{-11}$	24	$2{,}4 \cdot 10^{-10}$	28	$7{,}4 \cdot 10^{-10}$	22	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	20	—	
N_2	$2{,}7 \cdot 10^{-10}$	73	$6{,}0 \cdot 10^{-10}$	69	$1{,}3 \cdot 10^{-9}$	39	$3{,}6 \cdot 10^{-8}$	60	$1{,}4 \cdot 10^{-8}$	42
Ar	—		$1{,}0 \cdot 10^{-11}$	1	$1{,}0 \cdot 10^{-11}$	0,3	$2{,}5 \cdot 10^{-11}$		$2{,}5 \cdot 10^{-11}$	0,1
CO_2	$1{,}0 \cdot 10^{-11}$	3	$1{,}5 \cdot 10^{-11}$	2	$5{,}1 \cdot 10^{-10}$	15	$4{,}0 \cdot 10^{-9}$	7	—	
Σp	$3{,}7 \cdot 10^{-10}$		$8{,}7 \cdot 10^{-10}$		$3{,}3 \cdot 10^{-9}$		$6{,}0 \cdot 10^{-8}$		$3{,}3 \cdot 10^{-8}$	

Massenzahlen 7 : 14 : 28 für N_2 und 6 : 12 : 14 : 28 für CO ließen sich die Partialdrucke von N_2 und CO mit einer Genauigkeit von 10% berechnen.

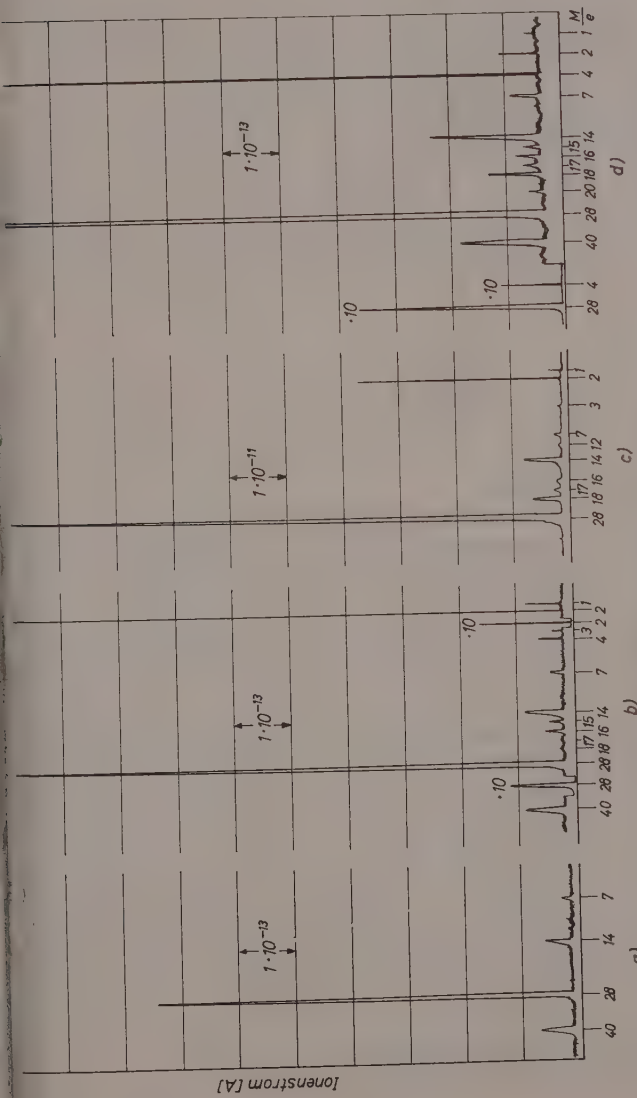


Abb. 3. Mit dem Omegatron aufgenommene Massenspektren der Restgase bei geschlossenem Ventil V über einem im Ultrahochvakuum bei 77 °K aufgedampften Film aus spektralreinem Nickel. a) Nach Entkühlen bei 20 °C $\Sigma p = 5 \cdot 10^{-9}$ Torr; b) Tempern bei 100 °C $\Sigma p = 7{,}7 \cdot 10^{-8}$ Torr; c) Tempern bei 200 °C $\Sigma p = 1{,}5 \cdot 10^{-6}$ Torr; d) Nach Abkühlen auf 20 °C $\Sigma p = 9{,}8 \cdot 10^{-8}$ Torr. Ausschläge, welche den Meßbereich überschritten wie z. B. im Falle der Massenzahl 28 im Spektrum b, wurden im Verhältnis 1 : 10 untersetzt wiederholt. Nur die Frequenzbereiche der möglichen Massenzahlen wurden mittels Synchronmotor am HF-Generator überfahren. Die Zwischenfrequenzen sind gerafft worden

Abb. 3 zeigt die Massenspektren der Restgase über einem Ni-Film aus spektralreinem Nickel bei verschiedenen Temperaturen. Die $^M/_e$-Werte dürften etwa folgenden Ionen zuzuordnen sein: 1 H^+; 3 H_3^+; 6 C^{++}; 7 N^{++}; 12 C^+; 14 N^+; CO^{++}; N_2^{++}; 15 NH^+; 20 Ar^{++}. Nur im Frequenzbereich der einzelnen Massenzahlen wurde der HF-Generator (vgl. Abb. 2) von einem Synchronmotor angetrieben. Aus Zeitersparnisgründen sind die Zwischenbereiche stark gerafft worden.

Das in den Spektren immer wieder auftauchende Helium diffundiert aus der Luft durch die Glaswandung in die Apparatur ein. An der Chemisorption ist es offenbar nicht beteiligt, da sein Partialdruck von den einzelnen Operationen unbeeinflußt ständig anwächst. Argon trat bei den spektralreinen und physikalisch reinen Metallen auf. Möglicherweise waren diese Metalle bei ihrer Herstellung mit Argonatmosphäre in Berührung.

Die Hauptmenge der Restgase vor dem Aufdampfen der Filme besteht aus Stickstoff und Kohlenmonoxyd. Freier Sauerstoff, wie ihn Oda [9] und Sachtler [10] annehmen, konnte sowohl vor, als auch nach dem Aufdampfen der Filme auch bei weniger gutem Vakuum nicht gefunden werden. Offenbar wird er von der Wolframkathode im Ionisationsmanometer verbraucht.

Bemerkenswert ist, daß beim Erwärmen der Nickel- und Eisen-Filme oberhalb 90 °C Wasserstoff in zunehmendem Maße angetroffen wird. Vermutlich reagieren diese Metalle mit Wasserdampf, der bei höheren Temperaturen auch aus dem ausgeheizten Glas kommt, unter Bildung von Metalloxyd und Wasserstoff. Zwei Befunde stützen diese Annahme: 1. Aus den weit über 1000 °C erhitzten Drähten entweicht kein Wasserstoff; 2. Das edle Platin bildet unter den Temperungs-Bedingungen kein Oxyd, entsprechend konnte Wasserstoff nicht beobachtet werden. Welche Mengen an Wasserdampf aus dem Glas bei höherer Temperatur während des Ausheizens entweichen, zeigt die Analyse des während des Pumpvorganges in der auf 350 °C geheizten Glasapparatur nach vierstündiger Heizdauer vorhandenen Restgases: N_2 40 %, H_2O 35 %, CO 18 %, CO_2 5 %, H_2 2 %, $\Sigma p = 5 \cdot 10^{-7}$ Torr.

Die günstigste Temperatur zum Tempern unedler Metallfilme dürfte daher bei 70 °C liegen. Die Menge des chemisorptiv stark wirksamen Kohlenmonoxyds ist relativ gering. An Hand der sehr kleinen

---

[9] Z. Oda, J. physic. Chem. **62** (1958) 1471.

[10] W. M. H. Sachtler, J. chem. Physics **25** (1956) 751.

CO-Partialdrucke läßt sich abschätzen, daß der Belegungsgrad θ eines durch Aufdampfen hergestellten Films kleiner als 0,01 sein dürfte[11]. Woher im Falle des Platins das Kohlendioxyd kommt, konnte nicht geklärt werden. Vielleicht reagieren H_2O und CO am Pt-Kontakt miteinander, wobei der Wasserstoff im Platin gelöst bleibt.

Herrn Prof. Dr. R. Suhrmann möchte ich für die stets gewährte Unterstützung danken.

Diese Untersuchungen wurden durch das Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft in dankenswerter Weise unterstützt.

---

[11] Vgl. auch R. Suhrmann, G. Wedler und H. Gentsch, Z. physik. Chem. Neue Folge **17** (1958) 350.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 66–72 (1960)

Die Wirkung elektrischer Felder auf den katalytischen Zerfall der Ameisensäure

Von

J. Block und H. Kral

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Herrn Prof. Dr. R. Suhrmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 7. 1. 60)

Zusammenfassung

Die Aktivierungsenergie katalytischer Reaktionen wurde häufig mit der Elektronenaustrittsarbeit der Katalysatoroberfläche verknüpft. Die Gültigkeit dieser Vorstellung sollte durch die Einflüsse elektrischer Felder studiert werden. Es wird gefunden, daß bei maximal möglicher Gleichspannung trotz zu erwartender Änderungen der Elektronenaustrittsarbeit keine direkten reversiblen Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgen. Die beim Zerfall der Ameisensäure an Silberkatalysatoren beobachteten irreversiblen Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich offenbar durch Rekristallisationsvorgänge der Oberfläche begründen.

I. Einleitung

Suhrmann[1] hat in zahlreichen Arbeiten nachgewiesen, daß sich der elektrische Widerstand dünnster Metallfilme durch die Chemisorption von Gasmolekeln verändert. Die elektronische Wechselwirkung an der Festkörperoberfläche führt nämlich während der Chemisorption zu Elektronenübergängen, die eine mehr oder minder polare Oberflächenbindung erzeugen. Während sich so einerseits die Elektronendichte im Festkörper durch die Chemisorption verändern läßt, hängt andererseits auch das Reaktionsvermögen chemisorbierter Molekeln von der äußerlich beeinflußbaren Elektronendichte des Festkörpers ab. Dafür

[1] R. Suhrmann, Advances in Catalysis Vol. VII, p. 303. Acad. Press N.Y. 1955.

sind nach SCHWAB[2] die Aktivierungsenergien beim Zerfall der Ameisensäure an HUME-ROTHERY-Legierungen ein bekanntes Beispiel. Die tiefere Ursache, durch die letztlich die Einflußnahme der Elektronendichte auf den katalytischen Mechanismus begründbar wäre, blieb jedoch umstritten. In der Literatur finden sich zwei unterschiedliche Auffassungen: HAUFFE[3] und DOWDEN[4] vermuten, daß Elektronenübergänge selbst als meßbare kinetische Teilschritte katalytischer Reaktionen auftreten können, während ELEY[5] und SCHWAB[6] den Einfluß der Elektronendichte auf die Struktur der Aktivierungsschwelle beziehen. Das Auftreten eines kinetischen Isotopie-Effektes beim Zerfall deuterierter Ameisensäuren[7] spricht für die zweite Auffassung.

II. Einflußmöglichkeiten elektrischer Felder

Betrachten wir den Elektronenübergang als bestimmend, so ist unter vereinfachten Voraussetzungen die Aktivierungsenergie der katalytischen Reaktion durch die Differenz der Elektronenaustrittsarbeit des Katalysators und der Ionisierungsenergie der Molekel gegeben. Diese Behauptung wurde in der Literatur mehrfach[4,8] vertreten. Die Elektronenaustrittsarbeit wird im Sinne des SCHOTTKY-Effektes durch äußere Felder beeinflußt. Bei Feldstärken von 10^6 Volt/cm, also im Bereich beginnender Feldemission, treten merkliche Änderungen der Elektronenaustrittsarbeit auf, die bei den obigen Voraussetzungen ihrerseits auf die Aktivierungsenergie und Reaktionsgeschwindigkeit katalytischer Reaktionen einwirken müssen. Hingegen sind Felder der genannten Größenordnung nicht fähig, die Struktur des Übergangszustandes oder die Energieoberfläche einer im LONDONschen Sinne[9] adiabatischen Reaktion zu verändern.

---

[2] G.-M. SCHWAB, Discuss. Faraday Soc. 8 (1950) 166; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53** (1949) 274; Z. anorg. allg. Chem. **252** (1944) 205.

[3] K. HAUFFE, Advances in Catalysis Vol. IX, p. 187. Acad. Press N.Y. 1957; Vol. VII, p. 230 (1955).

[4] D. A. DOWDEN, J. chem. Soc. [London] **1950**, 242.

[5] D. D. ELEY, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 797; Reilly Lectures, Vol. VII, Univ. Notre Dame Press 1954.

[6] G.-M. SCHWAB und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. Neue Folge, „BONHOEFFER-Gedächtnisband" **15** (1958) 363.

[7] J. BLOCK und H. KRAL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 182.

[8] E. K. RIDEAL and O. H. WANSBROUGH-JONES, Proc. Roy. Soc. [London] **123** (1929) 202.

[9] F. LONDON, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **35** (1929) 552.

Bei der Anwendung elektrischer Felder sind weiterhin grundsätzlich folgende Faktoren zu berücksichtigen:

1. Die Gleichgewichtskonstante einer Dipole vernichtenden oder erzeugenden Reaktion wird durch äußere elektrische Felder verändert; vgl. dazu B. Timan[10]. Durch diese Erscheinung werden Reaktionsgeschwindigkeiten in der Nähe des chemischen Gleichgewichts betroffen.

2. Im inhomogenen elektrischen Feld wird die Konzentration der Dipole (z. B. *HCOOH*) an einer metallischen Phasengrenze verändert, was bei Reaktionen von anderer als nullter Ordnung zu beachten ist.

3. An Halbleiteroberflächen führen äußere elektrische Felder zu merklichen Änderungen der Elektronenkonzentration. Die dabei von Shockley[11] beobachtete Beteiligung von Oberflächenzuständen könnte für die heterogene Katalyse erhöhte Bedeutung erlangen. Wolkenstein[12] hat die Adsorptionsdichten an Halbleiteroberflächen abgeschätzt und auf nachweisbare Effekte elektrischer Felder geschlossen.

4. Bonfiglioli[13] berichtet, auch an Metallfilmen Leitfähigkeitsänderungen durch äußere elektrische Felder gefunden zu haben. Nach unseren Abschätzungen ist jedoch eine derartige Konzentrationsänderung für die hier im folgenden als Katalysatoren dienenden Silberfäden auszuschließen.

In der Literatur wurde bereits vereinzelt über Versuche berichtet, die in der Methode mit den vorliegenden Untersuchungen verwandt sind: Burk[14] versuchte vergeblich, die Ausbeute der Ammoniakzersetzung an Katalysatoren durch starke elektrische Felder zu erhöhen. Auch bei einer anderen Oberflächenreaktion, der Oxydation des Kupfers, hatten elektrische Felder keine Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit erzeugt[15]. Zu erwähnen bleibt schließlich der Vorschlag von K. Eisemann[16], elektromagnetische Felder als Katalysatoren zu verwenden.

---

[10] B. Timan, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. **112** (1957) 894; Chemical Abstracts 1957, 16058f.

[11] W. Shockley and G. L. Pearson, Physic. Rev. **74** (1948) 232.

[12] F. F. Wolkenstein und W. B. Sandomirski, Ber. d. Akad. d. Wiss., Phys. Chem. **118** (1958) Nr. 5, S. 980.

[13] G. Bonfiglioli, E. Coen and R. Malvano, Physic. Rev. **101** (1956) 1281.

[14] R. E. Burk, Proc. nat. Acad. Sci. **13** (1929) 719.

[15] H. H. Uhlig und A. E. Brenner, Acta Metallurgica **3** (1955) 1.

[16] K. Eisemann, J. physic. Colloid Chem. **54** (1950) 1385.

III. Die Versuchsanordnung

In einer evakuierbaren Umlaufapparatur befand sich in einem etwa 20 cm langen senkrechten Reaktionsrohr ein bifilar gespannter Silberfaden (Radius = 0,0025 cm), der von Ameisensäuredampf (bis zu 50 Torr) umspült wurde. Dieser Silberfaden war Katalysator; er wurde direkt durch elektrischen Strom beheizt; sein elektrischer Widerstand diente zur Temperaturbestimmung. Den allein katalytisch wirksamen Silberfaden umgab konzentrisch an der Innenseite des Reaktionsrohres gehalten ein Silberrohr (Radius = 0,4 cm). Durch einen Hochspannungsgenerator nach Elmore und Sands[17] ließ sich der Silbermantel positiv oder negativ aufladen. Die anliegende Gleichspannung wurde elektrostatisch gemessen. Der Silberfaden war geerdet und durch Glimmerplättchen mechanisch stabilisiert. Die Feldstärke an der Oberfläche des Silberfadens ließ sich bei Berücksichtigung der Oberflächenrauhigkeit auf 10^5 bis 10^6 Volt/cm abschätzen. Jedoch ist die Feldemission, deren Strom gemessen wurde, ein sichereres Maß für die zu erwartenden Effekte. Die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktion wurde durch die Strömungsgeschwindigkeit oder die Druckzunahme der Reaktionsprodukte ermittelt. Die Temperatur des Katalysatorfadens wurde so eingestellt, daß eine gut meßbare Reaktionsgeschwindigkeit auftrat, deren Änderungen durch elektrische Felder studiert wurden.

IV. Die Ergebnisse der Untersuchungen

Die Geschwindigkeit der katalytischen Zersetzung gasförmiger Ameisensäure unterlag bei den gewählten Bedingungen einer zeitlichen Änderung. Das elektrische Feld bewirkte zusätzlich überwiegend irreversible Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit, die in Abb. 1 an einem Beispiel dargestellt sind. Die beim Einschalten (fallender Pfeil) bemerkbaren Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit bleiben beim Ausschalten (steigender Pfeil) des Feldes erhalten. Sowohl als Kathode (−) wie als Anode (+) zeigt der Katalysator eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Neigung, mit welcher sich die Reaktionsgeschwindigkeit zeitlich ändert, hängt von der Stärke des angelegten Feldes ab. Diese Neigungen ($\Delta v/\Delta t$) sind in Abb. 2 als Funktion der angelegten Spannung aufgetragen. Bei kleineren Spannungen zeigt sich unabhängig von der Feldrichtung stets eine Reaktionsverzögerung.

[17] W. C. Elmore and M. Sands, Electronics Experimental Techniques, McGraw-Hill 1949.

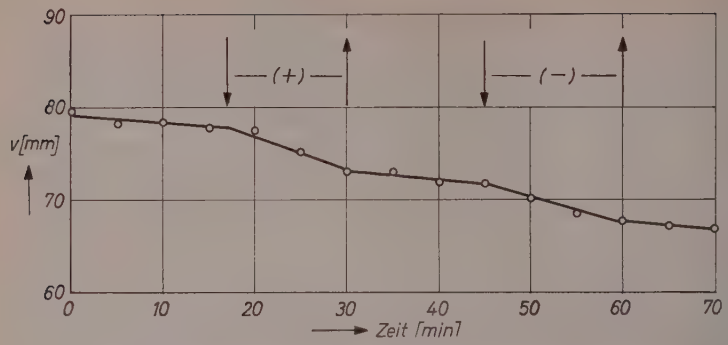


Abb. 1. Zeitliche Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit v (gemessen in Steighöhen eines Strömungsmessers) beim Anlegen (↓) eines Feldes von 750 V, wobei der Katalysator Kathode (−) oder Anode (+) ist; $T = 220\,°C$

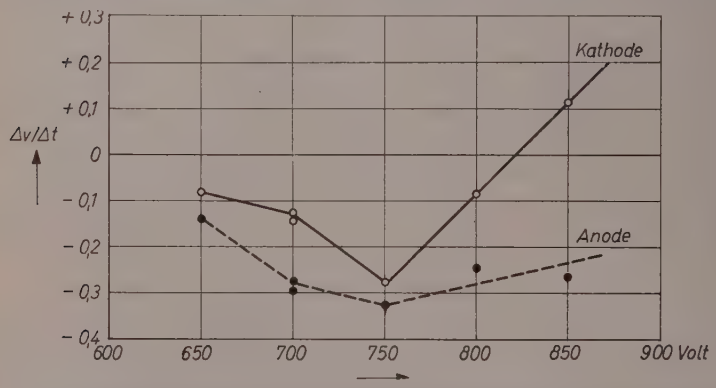


Abb. 2. Irreversible Änderungen $\Delta v/\Delta t$ der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der angelegten Spannung; $T = 220\,°C$

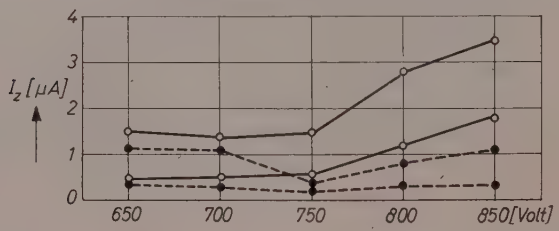
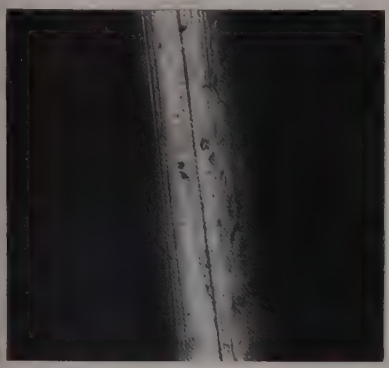
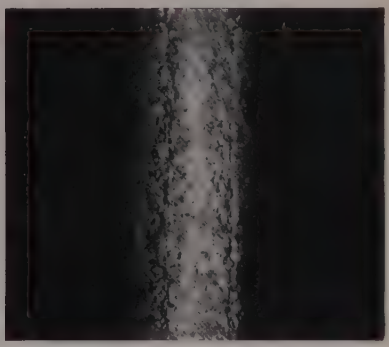


Abb. 3. Elektrische Ströme I_z durch die Gasphase bei den Bedingungen der Abb. 2. Von den Kurvenpaaren beziehen sich die oberen stets auf Zeiten unmittelbar nach dem Einschalten elektrischer Felder, die unteren auf die Zeiten vor dem Ausschalten der Felder

Oberhalb 750 Volt überlagert sich eine andere Erscheinung, die für die Katalysatorkathode einen starken, für die Anode einen schwächeren Anstieg der Kurven in Abb. 2 bedingt. Dieser Anstieg ist, wie Abb. 3 lehrt, auf eine Sekundärreaktion zurückzuführen. In der Abb. 3 ist der Strom I_z aufgetragen, der im Katalysatorraum infolge der Feldemission durch die Gasphase fließt. Bei 750 Volt wird ein Anstieg des Zellenstroms vermerkt, der von steigender Stoßionisation zeugt. Das bedingt sekundär eine Homogenreaktion, die mitgemessen wird. Die Rückschlüsse, die aus diesen Experimenten für die Vorgänge an der Katalysatoroberfläche möglich sind, bleiben daher auf Spannungsbereiche bis zu 750 Volt beschränkt.



4a



4b

Abb. 4a. Der Silberkatalysator vor der katalytischen Zersetzung von Ameisensäure ($r = 0{,}0025$ cm)

Abb. 4b. Der Silberkatalysator nach einer Versuchsreihe bei 220 °C

Die Oberfläche des Silberfadens zeigte nach der katalytischen Reaktion starke Aufrauhungen. Die ursprüngliche Oberfläche des Silberfadens ist vergrößert in Abb. 4a dargestellt. Abb. 4b zeigt die vergleichbare Aufnahme nach der katalytischen Reaktion. Es entstand der Eindruck, daß das elektrische Feld die Erzeugung dieser Heterogenität der Oberfläche begünstigt.

V. Die Diskussion der Ergebnisse

An Silberlegierungen[2] tritt eine Zunahme der Aktivierungsenergie dieser Reaktion mit steigender Elektronendichte auf. Daraus war bei bestimmenden Elektronenübergängen zu schließen, daß Katalysator-

kathoden eine Verminderung, -anoden eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zeigen sollten. Bei der Verminderung der Elektronenaustrittsarbeit von nur 0,1 eV und unveränderten Häufigkeitsfaktoren der Arrhenius-Gleichung würde nach einer auf Gleichungen der Literatur[8] fußenden Abschätzung die 5fache Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten sein, wenn der Katalysator Anode ist.

Im Experiment sind dagegen beide Feldrichtungen mit einer geringen Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit verknüpft, die als irreversible Erscheinung keiner direkten Beeinflussung der Reaktion zugeschrieben werden kann. Es ist bereits bekannt[18], daß sich die katalytische Aktivität von Festkörperoberflächen durch Entladungsströme verändern läßt. Auch bei den vorliegenden Experimenten scheint der Einfluß der Felder indirekt durch Gefügeänderungen und Feldkristallisation der Silberoberfläche erzeugt zu werden, was die Irreversibilität begründen kann.

Das Ausbleiben einer reversiblen, von der Feldrichtung abhängigen Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit eröffnet zwei Deutungsmöglichkeiten. Einerseits kann das Ergebnis so verstanden werden, daß die Aktivierungsenergie dieser katalytischen Reaktion durch andere Faktoren als die einfachen Beziehungen der Literatur[4,8] bestimmt wird. Andererseits kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß die Chemisorptionsschicht selbst die an freien Oberflächen bemerkbaren Feldeinflüsse der Elektronenaustrittsarbeit abschirmt.

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab danken wir für wertvolle Anregungen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft gewährte einem von uns (H. K.) ein Stipendium und unterstützte dieses Forschungsvorhaben dankenswert durch eine Sachbeihilfe.

---

[18] R. Ulbrich, Z. Physik **121** (1943) 351.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 73–86 (1960)

Elektronische Wechselwirkung und Adsorptionswärme bei der Chemisorption von Gasen an aufgedampften Metallfilmen

I. Adiabatisches Kalorimeter zur gleichzeitigen Messung von Adsorptionswärme und Filmwiderstand

Von

G. Wedler

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover

Herrn Prof. Dr. R. Suhrmann zum 65. Geburtstage gewidmet

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 11. 1. 60)

Aufbau und Eichung eines adiabatischen Kalorimeters zur gleichzeitigen Messung von Adsorptionswärme und Änderung des elektrischen Widerstandes eines aufgedampften Metallfilms werden beschrieben. Am Beispiel der Chemisorption von Sauerstoff an einem Nickelfilm wird gezeigt, daß eine exakte Ermittlung der Adsorptionswärme möglich ist unter Zuhilfenahme der durch die Widerstandsmessung gewonnenen Kinetik des Chemisorptionsprozesses.

1. Einleitung

Bei früheren Untersuchungen[1,2,3] über die Chemisorption von Gasen waren aus der Änderung des elektrischen Widerstandes und der lichtelektrischen Empfindlichkeit dünner, aufgedampfter Metallfilme Rückschlüsse gezogen worden auf die Art der Bindung zwischen Adsorbens und Adsorbat. Während diese Messungen Aufschluß über die *Richtung* der Elektronenverschiebung und die Polarisation der adsorbierten Molekeln geben konnten, vermochten sie zunächst nichts auszusagen über die *Stärke* der Bindung.

---

[1] R. Suhrmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 351.

[2] R. Suhrmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 804.

[3] R. Suhrmann und G. Wedler, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 748.

Es war deshalb wünschenswert, gleichzeitig die Adsorptionswärme zu bestimmen, um Aussagen über die Bindungsstärke zu erhalten. Als geeignet für solche Untersuchungen erwies sich ein adiabatisches Kalorimeter, ähnlich demjenigen, das von Beeck, Cole und Wheeler[4] beschrieben wurde.

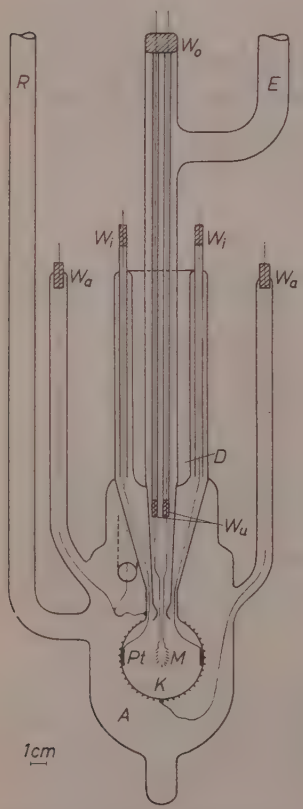


Abb. 1. Adiabatisches Kalorimeter, Erläuterung siehe Text. Von den drei vakuumdichten Wolframeinschmelzungen W_a mit den zugehörigen Rohren ist die hinter der Zeichenebene liegende nicht eingezeichnet

2. Apparativer Aufbau

a) Kalorimeter

Schon früher hatte sich gezeigt[3], daß in zylindrischen Meßzellen im Gegensatz zu kugelförmigen die Belegung der Filmoberfläche mit fortschreitender Adsorption sehr ungleichmäßig sein kann, so daß im Extremfall der eine Teil des Films mit Adsorbat gesättigt, der andere dagegen fast frei ist. Unter solchen Umständen kann weder die differentielle Widerstandsänderung noch die differentielle Adsorptionswärme als Funktion der Belegung exakt gemessen werden. Aus diesem Grunde wurde für die Meßzelle des in Abb. 1 dargestellten Kalorimeters eine *Kugel K* von 50 mm Durchmesser und etwa 0,2 mm Wandstärke gewählt.

Zur Messung des Filmwiderstandes sind an ihrer Innenseite zwei Platin-Kontakt-Folien *Pt* eingeschmolzen, die einen guten Kontakt zum Film hin gewährleisten. Diese beiden Folien stehen über Platindrähte mit zwei Wolframeinschmelzungen W_i in Verbindung, über welche der Anschluß an eine Wheatstonesche Brückenanordnung erfolgt.

Zur Messung der bei der Adsorption auftretenden Erwärmung ist die Kugel

[4] O. Beeck, W. A. Cole and A. Wheeler, Discuss. Faraday Soc. 8 (1950) 314.

mit Platindraht von 0,05 mm Durchmesser umwickelt. Der Platindraht ist dabei um Glaskügelchen von etwa 0,5 mm Durchmesser geschlungen, die in acht senkrechten Reihen auf die Kugel aufgeschmolzen sind. Nach dem Bewickeln wurde die Kugel noch ein wenig aufgeblasen, so daß das Platin im Glas gut eingebettet ist und ein guter Wärmeübergang gewährleistet wird*.

Das eine Ende des Platindrahtes ist über stärkeren Platindraht mit einer, das andere Ende mit zwei Wolframeinschmelzungen W_a verbunden, so daß zur Eliminierung der Zuleitungswiderstände der Anschluß an die WHEATSTONEsche Brücke in „Dreipunktschaltung" erfolgt.

Als WHEATSTONEsche Brücke dient eine Präzisions-Drehschalter-Meßbrücke der Fa. Siemens und Halske, als Nullinstrument ein Spiegelgalvanometer Zc A 15 der Fa. Kipp und Zonen. Die Empfindlichkeit dieser Anordnung ist so groß, daß eine Temperaturänderung von 10^{-3} Grad im Kalorimeter einen Ausschlag des Galvanometers von 40 mm hervorruft.

Die Adsorption einer 1/10 molekularen Schicht sollte demnach bei einer Adsorptionswärme von 10 kcal/Mol und einem Energie-Äquivalent des Kalorimeters von 0,8 cal/Grad noch einen Ausschlag von etwa 18 mm bewirken, sofern die Chemisorption momentan erfolgt.

Das Aufdampfen des Metallfilms geschieht durch Glühen der Metallwendel M, die über Nickelsteher und Wolframsteher an die Stromquelle angeschlossen wird. Die langen Wolframsteher sind unten (W_u) und oben (W_o) vakuumdicht in zwei Kapillaren eingeschmolzen, so daß sie zu keiner Verschlechterung des Ultrahochvakuums Anlaß geben können.

Das Gaseintrittsrohr E ist durch ein Dewarteil D geführt, in dem eine Temperierung des Gases vorgenommen werden kann, und endet in einer Düse, die eine gleichmäßige Verteilung des einströmenden Gases auf die Filmoberfläche gewährleisten soll.

Der Außenmantel A des Kalorimeters steht über das Rohr R mit einer zweiten Hochvakuumapparatur in Verbindung. Bei einem Vakuum von $< 10^{-6}$ Torr ist die thermische Isolierung so gut, daß der Temperaturgang über längere Zeiten unter $5 \cdot 10^{-5}$ Grad/min gehalten werden kann, wenn sich das Kalorimeter in einem Eisbad befindet.

* Dieses Verfahren hat gegenüber dem von BEECK[4], der den Draht mit Natriumsilikat auf ein zylindrisches Adsorptionsgefäß aufkittet, den Vorteil, daß die Zelle stets völlig durchsichtig bleibt.

b) Ultrahochvakuumapparatur

Bei der in Abb. 2 im Blockdiagramm gezeigten Hochvakuumapparatur sind die üblichen, zur Erzeugung eines Ultrahochvakuums von 10^{-10} Torr erforderlichen Maßnahmen getroffen: Die Apparatur ist schliff- und hahnfrei aus Jenaer Geräteglas 20 geblasen und befindet sich in einem Heizkasten, so daß sie bei ca. 400°C ausgeheizt werden kann. Lediglich die Quecksilberdiffusionspumpen P_1, P_2 und P_3, das Ionisationsmanometer IM, das Piranimanometer PM und das Kalorimeter K sind aus Jenaer Duranglas 50 gefertigt.

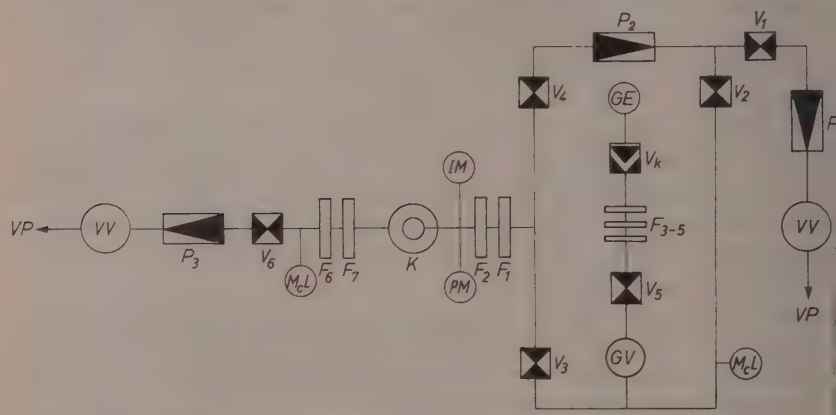


Abb. 2. Ultrahochvakuum-Apparatur im Blockdiagramm, Erläuterung siehe Text

Beim Ausheizen schließt ein Kugelventil V_K den zuvor gut entgasten Gasentwicklungskolben GE, der aus dem Heizkasten herausragt, von der Apparatur ab*. Gegen Ende des Ausheizprozesses wird die Kühlfalle F_1, später auch F_2, eingekühlt, so daß der Quecksilberdampf von den Manometern IM und PM und dem Kalorimeter K ferngehalten wird.

Während der Erzeugung des Ultrahochvakuums pumpen die Quecksilberdiffusionspumpen P_1 und P_2 hintereinander; bei der Messung kann bei geöffneten Ventilen V_1 und V_2 mittels der Pumpe P_1 das Versuchsgas, das aus der Gasentwicklung über V_5 in den Vorratskolben GV gelassen wurde, auf einen gewünschten Druck gebracht werden. Die Kühlfallen F_3 bis F_5 werden erst eingekühlt, wenn die erste in GE entwickelte Gasmenge zur Entfernung letzter Verunreinigungen des Gases bei geschlossenem V_3 über V_2 und V_1 abgepumpt ist.

Die Gaszugabe auf den Film erfolgt über V_3; ein nicht adsorbierter Rest kann mit P_2 über V_4 bei geschlossenem V_1 in den Vorratskolben GV zurück-

* In GE befindet sich die Substanz, aus der das Versuchsgas entwickelt wird, z.B. BaO_2, wenn mit Sauerstoff gemessen wird. In diesem Fall wird das BaO_2 in GE vor dem letzten Ausheizen der Apparatur nochmals bei 400°C entgast. In GE hält sich dann ein Druck von $< 10^{-6}$ Torr.

gepumpt werden. So gelingt es, bei bekannten Volumina die Menge irreversibel und reversibel adsorbierten Gases zu bestimmen.

Der Außenmantel des Kalorimeters K steht mit einem einfachen, bei Bedarf ebenfalls ausheizbaren Pumpstand in Verbindung (in Abb. 2 links von K). Dieser ist mit 10 Torr Wasserstoff gefüllt, der als Wärmeüberträger zwischen Außenwand und Meßkugel des Kalorimeters dient. Die Meßkugel nimmt sehr schnell die Temperatur des Bades an, die beim Aufdampfen 90 °K beträgt. Während des Aufdampfens steigt die Temperatur der Meßkugel auf maximal 120 °K.

Erst wenn die Filme nach dem Aufdampfen eine Stunde lang bei 400 °K getempert sind und das Kalorimeter im Eisbad 0 °C angenommen hat, wird der Wasserstoff abgepumpt und im Außenmantel des Kalorimeters ein Druck von $< 10^{-6}$ Torr erzeugt. Die Kühlfallen F_6 und F_7 werden beim Beginn des Temperns des Films eingekühlt.

3. Bestimmung des Energie-Äquivalents

Zur Bestimmung des Energie-Äquivalents C des Kalorimeters wird durch den aufgedampften Film ein Strom geschickt, der sich aus dem Widerstand des Films und der angelegten Spannung ermitteln läßt. Die dabei auftretende Erwärmung des Kalorimeters wird mit dem Widerstandsthermometer gemessen. Sie kommt dann zum Stillstand, wenn zugeführte und abgeleitete Wärmemenge einander gleich sind. Die Abkühlung des Kalorimeters nach dem Abschalten des Stromes wird ebenfalls messend verfolgt.

Für die Erwärmungsgeschwindigkeit $\frac{d\Delta T}{dt}$ gilt

$$\frac{d\Delta T}{dt} = \frac{1}{C}\left(\frac{dQ^+}{dt} - \frac{dQ^-}{dt}\right). \tag{1}$$

Dabei bedeutet

$$\frac{dQ^+}{dt} = \frac{E^2}{R_f \cdot 4{,}18} \tag{2}$$

die Geschwindigkeit der Wärmezufuhr. E ist die an den Film vom Widerstand R_f gelegte Spannung; der Faktor 4,18 dient zur Umrechnung in Kalorien.

Die Geschwindigkeit der Wärmeabgabe ist der Temperaturdifferenz zwischen Meßkugel und Umgebung proportional:

$$\frac{dQ^-}{dt} = r \cdot \Delta T. \tag{3}$$

C ist das Energie-Äquivalent oder der „Wasserwert" des Kalorimeters.

Unter Berücksichtigung des Widerstands-Temperatur-Koeffizienten α des Platin-Widerstandsthermometers mit dem Widerstand R ergibt sich aus Gln. (1), (2) und (3)

$$\frac{d\Delta R}{dt} = \frac{\alpha \cdot R}{C}\left[\frac{E^2}{4{,}18 \cdot R_f} - r\frac{\Delta R}{\alpha R}\right]. \tag{4}$$

Für die Auswertung ist es nun angenehmer, nicht die zeitliche Widerstandsänderung, sondern die zeitliche Ausschlagsänderung in Gl. (4) einzusetzen. Definiert man als Empfindlichkeit s der Brückenanordnung den Ausschlag des Galvanometers bei Änderung des Widerstandes R um $10^{-4} \cdot R$ (bei $t = 0$ ist $A = 0$), so daß

$$\Delta R = \frac{R \cdot A \cdot 10^{-4}}{s} \tag{5}$$

ist, so ergibt sich aus Gln. (4) und (5)

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\alpha \cdot s \cdot E^2}{4{,}18 \cdot 10^{-4} \cdot C \cdot R_f} - \frac{r}{C}A. \tag{6}$$

Die Integration von Gl. (6) führt zu

$$\ln\frac{A_\infty - A}{A_\infty} = -\frac{r}{C} \cdot t. \tag{7}$$

Andererseits ergibt sich aus Gl. (6) für den Fall, daß zugeführte Wärmemenge und abgeleitete einander gleich sind ($t = t_\infty$, $A = A_\infty$)

$$\frac{r}{C} \cdot A_\infty = \frac{\alpha \cdot s \cdot E^2}{4{,}18 \cdot 10^{-4} \cdot C \cdot R_f}. \tag{8}$$

Zur Bestimmung des Energie-Äquivalents des Kalorimeters trägt man also nach Gl. (7) $\log(A_\infty - A)$ als Funktion der Zeit t auf und ermittelt aus der Neigung der Geraden r/C. Durch Einsetzen dieses Wertes in Gl. (8) erhält man C:

$$C = \frac{\alpha \cdot s \cdot E^2}{4{,}18 \cdot 10^{-4} \cdot R_f \cdot A_\infty \cdot \frac{r}{C}}. \tag{9}$$

Einen völlig entsprechenden Ausdruck findet man für die Abkühlung, denn es muß gelten

$$\frac{d\Delta T}{dt} = -\frac{r}{C}(T - T_\infty). \tag{10}$$

Da $\Delta T \approx \Delta R$, ist unter Berücksichtigung von Gl. (5)

$$\frac{dA}{dt} = \frac{r}{C}(A_\infty - A). \tag{11}$$

Hierbei ist der Ausschlag im Moment der Stromabschaltung ($t = 0$) gleich Null gesetzt; die Ausschläge werden positiv gerechnet. Durch Integration erhält man also die Gleichung

$$\ln \frac{A_\infty - A}{A_\infty} = -\frac{r}{C} \cdot t, \tag{12}$$

was völlig Gl. (7) entspricht. Da im Augenblick der Stromabschaltung ebenfalls Gl. (8) gültig ist, kann Gl. (9) auch beim Abkühlungsvorgang zur Bestimmung des Energie-Äquivalents verwendet werden.

Gegenüber dem Verfahren von WAHBA und KEMBALL[5], die das Platin-Widerstands-Thermometer als Heizelement benutzen, hat das hier angewandte den Vorteil, daß sowohl die Erwärmung als auch die Abkühlung zur C-Bestimmung herangezogen werden können und daß die Wärme bei Eichung und Messung an der gleichen Stelle, d. h. in dem aufgedampften Film dem Kalorimeter zugeführt werden. Gerade dieses dürfte auch der Arbeitsweise von KLEMPERER und STONE[6] gegenüber vorzuziehen sein, die die Wärme bei der Eichung durch eine zweite Platinwicklung zuführten.

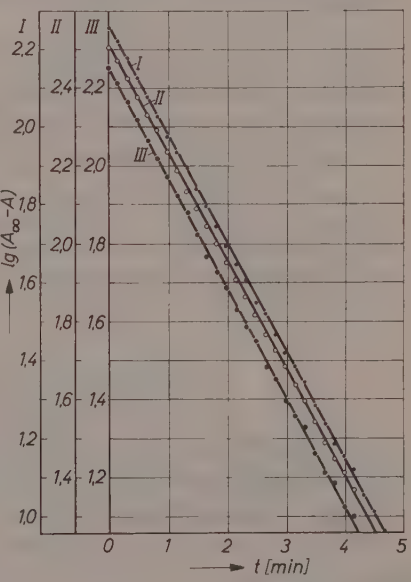


Abb. 3. log $(A_\infty - A)$ *vs* Zeit t zur Ermittlung von r/C entsprechend Gl. (7) oder (12). *I* und *II* bei Abkühlung, *III* bei Erwärmung der Kalorimeterkugel durch Eichstrom

Ein Beispiel zur C-Bestimmung ist in Abb. 3 gegeben, in der die Geraden *I* und *II* bei *Abkühlung* nach Anlegen von 0,790 V bzw. 1,04 V an den Film erhalten wurden, die Gerade *III* bei *Erwärmung* bei 0,790 V. Die Ordinaten von *I* und *III* sind gegeneinander verschoben, weil die Geraden sonst zusammenfallen würden. Der Schichtwiderstand wurde zu 29,70 Ω bestimmt. Hierin dürfen selbstverständlich die Zuleitungswiderstände zur Platin-Kontaktfolie *nicht* enthalten sein.

[5] M. WAHBA and C. KEMBALL, Trans. Faraday Soc. **49** (1953) 1351.

[6] D. F. KLEMPERER and F. S. STONE, Proc. Roy. Soc., Ser. A **243** (1957) 375.

Man erkennt, daß in allen Fällen Gl. (7) bzw. Gl. (12) hinreichend erfüllt ist, da die Meßpunkte auf Geraden liegen. Für r/C und weiterhin nach Gl. (9) für C erhält man

$$\begin{aligned} (I) \quad & r/C = 0{,}0108\ \mathrm{sec}^{-1};\ C = 0{,}788\ \mathrm{cal/Grad} \\ (II) \quad & r/C = 0{,}0107\ \mathrm{sec}^{-1};\ C = 0{,}786\ \mathrm{cal/Grad} \\ (III) \quad & r/C = 0{,}0109\ \mathrm{sec}^{-1};\ C = 0{,}790\ \mathrm{cal/Grad}, \end{aligned}$$

im Mittel also für C 0,788 cal/Grad. Da sich bei der Berechnung der Adsorptionswärme (Abschnitt 4) der Widerstands-Temperatur-Koeffizient des Platins heraushebt, wurde er nicht exakt bestimmt, sondern entsprechend der Literatur[7] zu $3{,}92 \cdot 10^{-3}$ Grad $^{-1}$ angenommen.

Bestimmungen von C mit dem gleichen Kalorimeter, jedoch verschiedenen aufgedampften Nickelfilmen ergaben die Werte 0,776; 0,797; 0,795; 0,788, im Mittel also 0,789 cal/Grad.

Eine Abhängigkeit der C-Werte vom Filmwiderstand, wie sie BAGG und TOMPKINS[8] beschreiben, war nicht festzustellen. Das dürfte seinen Grund darin haben, daß die Platinfolien von 0,01 mm Stärke im vorliegenden Fall sehr gut in die Glasoberfläche eingeschmolzen waren, so daß der Kontaktwiderstand zwischen Platinfolie und Film sehr gering war.

4. Ermittlung der Adsorptionswärme

Wurden an einem bei 120 °K aufgedampften, bei 400 °K getemperten Nickelfilm nach Belegung mit $15{,}8 \cdot 10^{14}$ Molekeln Sauerstoff pro Quadratzentimeter Makrooberfläche (etwa halbmolekulare Belegung) zusätzlich $10{,}3 \cdot 10^{14}$ Molekeln Sauerstoff pro Quadratzentimeter adsorbiert, so zeigte das Widerstandsthermometer einen Galvanometerausschlag A, wie er in Abb. 4 in Abhängigkeit von der Zeit t dargestellt ist.

Die ersten zwei Minuten zeigen den Temperaturgang, der über die übrige Zeit extrapoliert ist. Die Gaszugabe erfolgte zur Zeit 2,1 Minuten; die größte Erwärmung der Meßkugel liegt etwa 30 bis 40 Sekunden später vor. Dann erfolgt eine langsamere Abkühlung.

Diese Abkühlung gehorcht, wie die Auftragung von $\log \Delta A$ (ΔA entspricht $A_\infty - A$, also der Differenz zwischen Meßkurve und extrapoliertem Temperaturgang) gegen die Zeit zeigt, dem NEWTON-

[7] J. D. ANS und E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2. Auflage, Berlin 1949.

[8] J. BAGG and F. C. TOMPKINS, Trans. Faraday Soc. **51** (1955) 1071.

schen Abkühlungsgesetz Gl. (12), denn es ergibt sich eine Gerade. Ihr Steigungsmaß errechnet sich nach Abb. 4 zu 0,00461 sec^{-1} und unter Berücksichtigung des log nat zu 0,0106 sec^{-1} in hinreichender Übereinstimmung mit dem r/C-Wert von 0,0108 sec^{-1}, der bei der Eichung des Kalorimeters gefunden wurde.

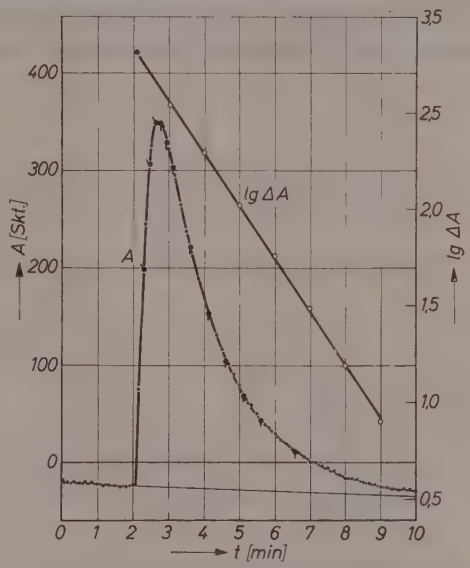


Abb. 4. Galvanometerausschlag A (kleine Punkte) *vs* Zeit t bei der Chemisorption von Sauerstoff an einem Nickelfilm (vgl. Text). Die dicken Punkte sind zur Berechnung von Abb. 6 verwendet. Die Kreise geben die Abkühlungskurve nach Gl. (12) in logarithmischer Darstellung (rechte Ordinate) wieder

Man könnte nun diese Abkühlungskurve auf den Zeitpunkt der Gaszugabe extrapolieren[4] (gefüllter Kreis in Abb. 4) und mit Hilfe des so gewonnenen Ausschlages A_0 die Adsorptionswärme ΔU berechnen nach

$$\Delta U = \frac{N_L \cdot 10^{-4} \cdot C \cdot A_0}{\alpha \cdot F \cdot s \cdot n_\infty}. \tag{13}$$

Diese Formel ergibt sich daraus, daß für die abgegebene Wärmemenge einerseits $Q = \Delta U \cdot n_\infty \cdot F/N_L$, andererseits unter Berücksichtigung der Gl. (4) $Q = C \cdot \Delta T = C \cdot \Delta R/R \cdot \alpha = C \cdot A_0 \cdot 10^{-4}/s \cdot \alpha$ gilt. Hierbei bedeutet N_L die LOSCHMIDTsche Zahl, n_∞ die pro Quadratzentimeter Makrooberfläche des Metallfilms adsorbierte Anzahl Molekeln, F die Fläche des Metallfilms.

Führt man diese Berechnung mit den Werten $C = 0{,}788$ cal/Grad, $A_0 = 631$ Skt, $F = 83$ cm², $s = 1005$ Skt und $n_\infty = 10{,}3 \cdot 10^{14}$ Molekeln pro Quadratzentimeter aus, so erhält man für die Adsorptionswärme einen Wert von $\Delta U = 88{,}9$ kcal/Mol.

Eine genauere Betrachtung von Abb. 4 zeigt jedoch, daß eine solche Extrapolation nicht statthaft ist; denn zum Zeitpunkt der Gaszugabe sind noch gar keine Molekeln adsorbiert, vielmehr dauert

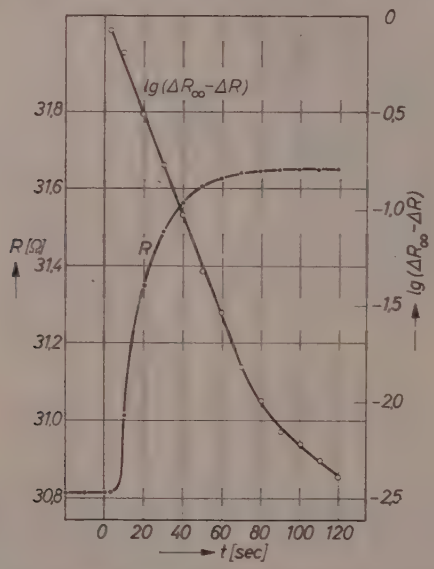


Abb. 5. Widerstand R eines Nickelfilms *vs* Zeit t bei der Chemisorption von Sauerstoff — entsprechend Abb. 4 — (Punkte, linke Ordinate) und Darstellung dieses Vorganges als Reaktion erster Ordnung (Kreise, rechte Ordinate)

der Adsorptionsprozeß mindestens 40 Sekunden (nämlich bis zum Maximum der Kurve in Abb. 4), da sich das Kalorimeter so lange erwärmt. Der durch Extrapolation gefundene Wert für ΔU muß also zu hoch liegen.

Zu exakten Ergebnissen kommt man, wenn man auch die Adsorptionsgeschwindigkeit mißt, die dann bei der Berechnung der Adsorptionswärme zu berücksichtigen ist[4]. Bei der Ermittlung der Adsorptionsgeschwindigkeit ist es wesentlich, daß nur der Teil der Molekeln erfaßt wird, der tatsächlich auf den Metallfilm gelangt und nicht

derjenige, der an der gut ausgeheizten Glaswandung der Apparatur adsorbiert wird. Druckmessungen sind also nicht sehr geeignet, da sie nur die Summe beider Teile ergeben. Dagegen ist die durch die Chemisorption bewirkte Änderung des elektrischen Widerstandes oft ein sicheres Maß für die Zahl der am Metallfilm chemisorbierten Molekeln[9].

In Abb. 5 ist die während der Sauerstoffzugabe (vgl. Abb. 4) gemessene Widerstandserhöhung des Metallfilms als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Zeit $t = 0$ Sekunden in Abb. 5 entspricht $t = 2$ Minuten in Abb. 4. Man erkennt, daß tatsächlich 40 Sekunden nach der Zugabe bereits 90% des Sauerstoffs chemisorbiert sind.

Setzt man für die Kinetik dieses Vorganges eine Reaktionsgleichung 1. Ordnung an, so erhält man nach früheren Überlegungen[9]

$$\log (\Delta R_\infty - \Delta R) = -\log e \cdot k \cdot t + \log \Delta R_\infty, \tag{14}$$

wenn ΔR_∞ die Widerstandsänderung zur Zeit t_∞, ΔR die Widerstandsänderung zur Zeit t bedeuten.

Aus Abb. 5 entnimmt man, daß Gl. (14) tatsächlich erfüllt ist; denn $\log(\Delta R_\infty - \Delta R)$ *vs* t ergibt eine Gerade. Über 98% der gesamten Widerstandsänderung erfolgen nach diesem Gesetz. Wahrscheinlich ist hierbei der Strömungswiderstand in der Apparatur geschwindigkeitsbestimmend. Für die Konstante k erhält man 0,0606 $\sec^{-1}$.

Da man nunmehr die Adsorptionsgeschwindigkeit kennt, kann man für die Temperaturänderung des Kalorimeters während der Chemisorption wie bei der Eichung des Kalorimeters ansetzen:

$$\frac{d\Delta T}{dt} = \frac{1}{C}\left[\frac{dQ^+}{dt} - \frac{dQ^-}{dt}\right]. \tag{1}$$

Dabei gilt jetzt aber an Stelle von Gl. (2)

$$\frac{dQ^+}{dt} = \frac{\Delta U \cdot F}{N_L} \cdot \frac{dn}{dt}. \tag{15}$$

Durch Einsetzen von Gl. (15) und Gl. (3) in Gl. (1) findet man unter Berücksichtigung des Widerstands-Temperatur-Koeffizienten α des Platin-Widerstands-Thermometers mit dem Widerstand R und der Gl. (5)

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\alpha \cdot s \cdot \Delta U \cdot F}{10^{-4} \cdot C \cdot N_L} \cdot \frac{dn}{dt} - \frac{r}{C} A. \tag{16}$$

---

[9] R. Suhrmann und G. Wedler, Z. physik. Chem. Neue Folge **10** (1957) 184.

Ist ΔU während einer Gaszugabe nicht konstant oder die Funktion dn/dt unbekannt, so muß man zur Ermittlung von ΔU auf diese Gleichung in der Differenzenform zurückgreifen. Ist dagegen ΔU konstant und $dn/dt = f(t)$ bekannt, so läßt sich Gl. (16) integrieren, wodurch die Bestimmung von ΔU bedeutend exakter gelingt.

Für den in Abb. 4 und Abb. 5 dargestellten Fall der Chemisorption von Sauerstoff an Nickel ist diese Voraussetzung gegeben, denn nach Gl. (14) ist

$$\frac{dn}{dt} = n_\infty \cdot k \cdot e^{-kt}, \tag{17}$$

wenn man die Proportionalität von ΔR und Δn beachtet. Durch Einsetzen von Gl. (17) in Gl. (16) folgt

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\alpha \cdot s \cdot n_\infty \cdot k \cdot \Delta U \cdot F}{10^{-4} \cdot C \cdot N_L} e^{-kt} - \frac{r}{C} A. \tag{18}$$

Die Integration dieser Gleichung führt unter Berücksichtigung von $A = 0$ bei $t = 0$ zu

$$A = \frac{b}{k - \frac{r}{C}} \left[e^{-\frac{r}{C} \cdot t} - e^{-kt} \right]. \tag{19}$$

Dabei enthält b die Adsorptionswärme ΔU

$$b = \frac{\alpha \cdot s \cdot F}{10^{-4} \cdot C \cdot N_L} \cdot k \cdot \Delta U \cdot n_\infty. \tag{20}$$

Da sowohl $r\,C$ bei der Eichung des Kalorimeters als auch k durch die Widerstandsmessung sehr genau bestimmt werden können, kann man aus dem Steigungsmaß der Geraden, die sich bei der Auftragung von A *vs* $(e^{-\frac{r}{C} \cdot t} - e^{-kt})$ ergibt, die Adsorptionswärme exakt bestimmen:

$$\Delta U = \frac{C \cdot N_L \cdot 10^{-4}}{\alpha \cdot s \cdot F} \cdot \frac{k - \frac{r}{C}}{k \cdot n_\infty} \cdot \frac{dA}{d\,[D]}. \tag{21}$$

Der erste Faktor enthält also Größen, die für ein Kalorimeter festliegen, der zweite die Geschwindigkeitskonstanten des Chemisorptionsvorganges (k) bzw. der Newtonschen Abkühlung ($r\,C$), sowie die insgesamt pro Quadratzentimeter adsorbierte Molekelzahl. Der letzte Faktor ist schließlich das Steigungsmaß der Geraden (Gl. 19) mit der Abkürzung $[D]$ für die Differenz der Exponentialfunktionen.

Als Beispiel ist in Abb. 6 der Ausschlag A des Galvanometers (vgl. Abb. 4) gegen die Differenz $[D]$ der Exponentialfunktionen in Gl. (19) aufgetragen. Man erkennt, daß sowohl der ansteigende Ast als auch der abfallende Ast der Kurve in Abb. 4 richtig wiedergegeben werden. Die für die Berechnung verwendeten Werte sind in Abb. 4 und Abb. 6 für den aufsteigenden Ast mit Fähnchen nach oben, für den absteigenden mit Fähnchen nach unten gekennzeichnet. Lediglich der erste Meßpunkt (10 Sekunden nach der Zugabe) liegt infolge der Trägheit des Galvanometers zu tief.

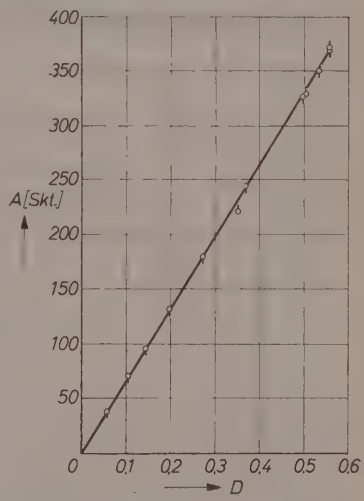


Abb. 6. Darstellung der Meßergebnisse aus Abb. 4 nach Gl. (19). $D = e^{-\frac{r}{C}\cdot t} - e^{-kt}$. Die eingetragenen Werte entsprechen den dicken Punkten in Abb. 4 (aufsteigender Ast mit Fähnchen nach oben, absteigender mit Fähnchen nach unten)

Für $dA/d[D]$ entnimmt man der Abb. 6 den Wert 660 Skt. Da $k = 0{,}0606\ \mathrm{sec}^{-1}$, $r/C = 0{,}0108\ \mathrm{sec}^{-1}$, $s = 1005$ Skt, $C = 0{,}778$ cal/Grad, $\alpha = 3{,}92 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{Grad}^{-1}$, $F = 83\ \mathrm{cm}^2$ und $n = 10{,}3 \cdot 10^{14}$ Molekeln/cm² sind, ergibt sich nach Gl. (21) für die Adsorptionswärme ΔU ein Wert von 76,4 kcal/Mol, der tatsächlich bedeutend unter dem durch Extrapolation gefundenen (88,9 kcal/Mol) liegt.

Eine Auswertung nach Gl. (16) in der Differenzenform

$$\Delta U = \frac{10^{-4} \cdot C \cdot N_L}{\alpha \cdot s \cdot F} \cdot \frac{\left[\frac{\Delta A}{\Delta t} + \frac{r}{C} \cdot A\right]}{\frac{\Delta n}{\Delta t}} \quad (22)$$

liefert wesentlich ungenauere Werte, da die Bestimmung von ΔA und Δn (über ΔR) bei einem Δt von beispielsweise 10 Sekunden mit einem Fehler von einigen Prozent behaftet ist. Aus zwei solchen Intervallen von 10 Sekunden unmittelbar vor und drei Intervallen unmittelbar hinter dem Maximum in Abb. 4 errechnet man für ΔU die Werte 78; 71; 66; 73; 73 kcal/Mol, im Mittel also 72 kcal/Mol.

Da die Streuung der Werte sehr stark ist, sollte man Gl. (22) also nur dann verwenden, wenn ΔU für eine Gaszugabe als nicht konstant

angesehen werden muß, oder wenn sich die Kinetik der Chemisorption nicht nach Gl. (14) beschreiben läßt.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Suhrmann für das rege Interesse, das er diesen Untersuchungen stets entgegenbrachte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe, dem Verband der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Stipendiums vielmals gedankt.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 87—102 (1960)

Beiträge zur Kinetik und zum Mechanismus der additiven Dunkelchlorierung des Benzols

Von

K. Schwabe und G. Gebhardt

Technische Hochschule Dresden
Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie

Herrn Prof. Dr. Suhrmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 1. 2. 60)

Die additive Dunkelchlorierung des Benzols, die in einem heterogenen Benzol—Wasser-Gemisch in Gegenwart von Chlor und unterchloriger Säure oder solchen Stoffen abläuft, die mit Chlor unterchlorige Säure liefern, wurde auf ihre Kinetik untersucht. Dabei zeigte sich, daß sowohl die in der wäßrigen als auch die in der nichtwäßrigen Phase dieses Gemisches allein ablaufenden Reaktionen die additive Chlorierung unter Bildung von Hexachlorcyclohexan nicht beeinflussen. Ein tieferer Einblick in diese Reaktion ergab sich erst bei der Untersuchung der miteinander in Berührung stehenden wäßrigen und benzolischen Phase. Die unterchlorige Säure reagiert, unabhängig davon, ob Chlor zugegen ist oder nicht, mit dem Benzol zu einem Zwischenstoff, von dem aus durch Anlagerung von Chlor Hexachlorcyclohexan gebildet wird.

1. Einleitung

Zur technischen Herstellung des Isomerengemisches des 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexans (im folgenden kurz als *HCH* bezeichnet) wendet man heute neben der Photochlorierung ein Verfahren an, das ohne photochemische Aktivierung des Chlors auskommt und in seinen Grundzügen auf Matthews[1] zurückgeht. Kennzeichnend für dieses

[1] F. E. Matthews, J. chem. Soc. [London] **59** (1881) 166.

ist, daß neben dem Benzol eine wäßrige Phase vorhanden ist, in der anorganische Verbindungen entweder gelöst oder als Aufschlämmung enthalten sein müssen. Als wirksam erwiesen sich unter anderem die Oxyde, Hydroxyde, Carbonate, Bicarbonate und Hypochlorite der Alkali- und Erdalkalimetalle, Natriumsulfat und Quecksilberoxyd. Allen diesen Stoffen ist gemeinsam, daß sie mit dem Chlor in der wäßrigen Phase reagieren und dabei unterchlorige Säure, *HOCl*, bilden.

Im Gegensatz zur additiven Photochlorierung des Benzols und auch zur additiven Dunkelchlorierung in Gegenwart organischer Peroxyde, die hinsichtlich ihrer Kinetik und ihres Mechanismus weitgehend aufgeklärt wurden[2,3], sind die Kenntnisse über die von Matthews[1] entdeckte Reaktion einschließlich aller später eingeführten Varianten bisher über die Mitteilungen einiger Patentschriften[4–9] nicht hinausgekommen. Es wurde lediglich angenommen, daß der *HOCl* eine entscheidende Rolle bei dieser Reaktion zukomme. Bisher wurde aber kein Beweis für ihre notwendige Gegenwart erbracht geschweige denn geklärt, in welcher Weise sie die Addition des Chlors an Benzol erleichtert.

Das System, in dem sich die additive Chlorierung unter dem Einfluß der *HOCl* vollzieht, besteht aus einer wäßrigen und einer benzolischen Phase. In ersterer befindet sich das Chlor im Hydrolysengleichgewicht mit Salzsäure und unterchloriger Säure. Letztere dissoziiert in sehr geringem Umfang in $H^{\cdot}$- und OCl'-Ionen, setzt sich andererseits aber auch mit ihrem Anhydrid, dem Cl_2O ins Gleichgewicht[10]. Neben dem Chlor löst sich vor allem das Cl_2O in der benzolischen Phase. Andererseits lösen sich bei 0 °C schon 0,022 Mol Benzol im Liter Wasser, so daß bereits innerhalb jeder der beiden Phasen Reaktionsmöglichkeiten zwischen Chlor bzw. seinen Hydrolyse-

---

[2] K. Schwabe und P. P. Rammelt, Z. physik. Chem. **204** (1955) 310, dort weitere Literaturhinweise.

[3] W. Langenbeck, G. Losse und H. Fürst, Chem. Techn. **4** (1952) 247 und **5** (1953) 561.

[4] Holl. P. 62700, ausgeg. 15. 3. 1949.

[5] E. P. 649428, ausgeg. 24. 1. 1951, Holl. Prior. 30. 4. 1948.

[6] F. P. 1000835, ausgeg. 18. 2. 1952, Holl. Prior. 20. 12. 1948.

[7] E. P. 685294, ausgeg. 31. 12. 1952.

[8] E. P. 685833, ausgeg. 14. 1. 1953.

[9] US. P. 2691050, ausgeg. 5. 10. 1954.

[10] St. Goldschmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. B **52** (1919) 753.

produkten einschließlich des Cl_2O und Benzol bestehen. Dazu kommt noch die Möglichkeit der Umsetzung an der Phasengrenze und der Übergang der in einer Phase gebildeten Reaktionsprodukte in die andere. Deshalb erschien es zweckmäßig, zuerst die Vorgänge zu untersuchen, die sich in der wäßrigen und benzolischen Phase allein vollziehen und erst im Anschluß daran das heterogene System zu studieren.

2. Das Reaktionsgeschehen in der wäßrigen Phase

Es existiert bereits umfangreiches Versuchsmaterial über das Verhalten einer ganzen Reihe aromatischer Stoffe in wäßriger Lösung gegen Chlor und *HOCl* wie auch gegen das fast analog reagierende Brom und die unterbromige Säure[11–22]. Jedoch wurde in keinem dieser Fälle bisher eine Addition des Chlors an den Aromaten beobachtet*. Nachdem aber CARIUS[24] bei der Einwirkung einer konzentrierten wäßrigen Lösung der *HOCl* (Konzentration etwa 1 mol/l) auf Benzol, allerdings in einer heterogenen Reaktion, Trioxytrichlorcyclohexan nachgewiesen hat, das erst mit Chlor in *HCH* übergehen könnte, erschien es denkbar, daß die unterchlorige Säure auch auf das in Wasser gelöste Benzol in ähnlicher Weise einwirkt und so ein anderes Verhalten dieses Aromaten zur Folge hat.

---

* Eine ausführlichere Diskussion dieser Ergebnisse und der daran geknüpften theoretischen Vorstellungen findet sich in [23].

[11] O. STARK, Ber. dtsch. chem. Ges. B **43** (1910) 670.

[12] H. BAINES, J. chem. Soc. [London] **121** (1922) 2810.

[13] A. W. FRANCIS, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 2340.

[14] W. A. NOYES and A. C. LYONS, J. Amer. chem. Soc. **23** (1901) 460.

[15] J. STIEGLITZ, J. Amer. chem. Soc. **23** (1901) 797.

[16] F. G. SOPER and G. F. SMITH, J. chem. Soc. [London] (1926) 1582.

[17] E. A. SCHILOW und KANIAJEW, Doklady Akad. Nauk USSR **24** (1939) 890.

[18] W. I. WILSON and F. G. SOPER, J. chem. Soc. [London] (1949) 1376.

[19] D. H. DERBYSHIRE and W. A. WATERS, J. chem. Soc. [London] (1950) 564 und ebenda (1951) 73.

[20] P. B. D. DE LA MARE, A. D. KETLEY and C. A. VERNON, J. chem. Soc. [London] (1954) 1290.

[21] S. J. BRANCH and B. JONES, J. chem. Soc. [London] (1954) 2317 und ebenda (1955) 2921.

[22] G. STANLEY and J. SHORTER, J. chem. Soc. [London] (1958) 246, 256.

[23] G. GEBHARDT, Dissertation, TH Dresden 1959.

[24] L. CARIUS, Liebigs Ann. Chem. **124** (1862) 265; **126** (1863) 203 und **136** (1865) 324.

2.1 Die Durchführung der Versuche in der wäßrigen Lösung

Jeweils 70 ml einer wäßrigen Chlorlösung mit einem Chlorgehalt zwischen 0,01 und 0,018 mol/l wurden in Gefäße der in Abb. 1 dargestellten Art zusammen mit einer kleinen, sehr dünnwandigen Ampulle gebracht, die etwa 0,1 g Benzol (p.a.) enthielt, und in einem Eisthermostaten auf 0 °C abgekühlt, in dem dann auch die Versuche unter Lichtausschluß und ständigem Schütteln durchgeführt wurden. Durch den Stutzen 1 wurde das Gefäß mittels Stickstoff unter einen

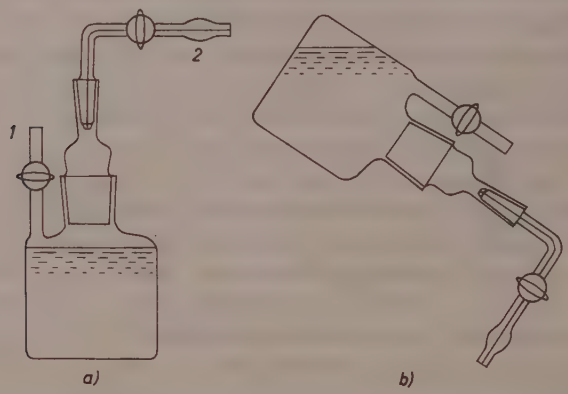


Abb. 1. Reaktionsgefäß; Abb. 1a in Stellung während des Komprimierens mit Stickstoff, Abb. 1b in Stellung bei Probenentnahme
1 = Gaseinlaß, *2* = Kapillarer Auslaß zur Probenentnahme

geringen Überdruck gesetzt, der das Herausdrücken einer Probenmenge von 1,5 bis 2 g durch den Auslaß 2 gestattete, wenn sich das Reaktionsgefäß in Stellung *b* befand. Die Probe wurde in *KJ*-Lösung aufgefangen, gewogen und titriert.

In verschiedenen Fällen wurden der Lösung im Reaktionsgefäß außer Chlor auch *HOCl* und andere, das Hydrolysengleichgewicht des Chlors beeinflussende Stoffe wie *HCl* und *NaCl* zugesetzt*. Zur Bestimmung des Anteils der Substitution und Addition am Gesamt-Chlorverbrauch wurde die Konzentration des Chlors unter Einbeziehung des hydrolysierten Anteils mit *KJ* und 0,002 bis 0,005 n $Na_2S_2O_3$-Lösungen einerseits und die der Salzsäure mit 0,02 m *NaOH*

* Die unterchlorige Säure wurde aus einer wäßrigen Chlorlösung mit Quecksilberoxyd dargestellt und anschließend im Vakuum destilliert.

andererseits zu verschiedenen Zeitpunkten bestimmt; aus der gebildeten HCl kann der Anteil der Substitution ermittelt werden.

Wurde bei einem Versuch $HOCl$ zugesetzt, so konnte ihre Konzentrationsänderung neben derjenigen des Chlors dadurch verfolgt werden, daß die $HOCl$ im Gegensatz zum Chlor bei ihrem Umsatz mit KJ eine äquimolare Menge Salzsäure verbraucht:

$$HOCl + HCl + 2KJ \rightarrow 2KCl + H_2O + J_2. \qquad (1)$$

Der zum Auffangen der Proben aus dem Reaktionsgefäß bestimmten KJ-Lösung wurde deshalb eine bekannte Menge Salzsäure zugesetzt, die dann zurücktitriert wurde.

Die Reaktion wurde derart eingeleitet, daß durch kurzes heftiges Schütteln die Benzolampulle zertrümmert und das Benzol in der wäßrigen Phase gelöst wurde. Unmittelbar und weiter in Abständen von 10 Minuten wurden Proben entnommen und in der beschriebenen Weise analysiert. Bei der endgültigen Ermittlung des Chlorumsatzes mußte das Gleichgewicht zwischen gelöstem Chlor und Gasvolumen, das sich durch die Probenahme dauernd vergrößerte, berücksichtigt werden (Näheres siehe [23]).

2.2 Die Meßergebnisse und ihre Deutung

Bei der analytischen Verfolgung der Reaktion über eine längere Zeit wurde Äquivalenz von verbrauchtem Chlor und gebildeter Salzsäure festgestellt. Bei Zusatz von $HOCl$ blieb die Chlorkonzentration solange konstant, bis die $HOCl$ durch die entstehende Salzsäure restlos in Chlor umgewandelt worden war, wodurch das durch Substitution verbrauchte Chlor immer wieder nachgebildet wurde.

In wäßriger Lösung findet also nur eine substitutive Chlorierung des Benzols unter Bildung von Chlorbenzol statt. Ihre Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$-\frac{d[Cl_2]}{dt} = -\frac{d[C_6H_6]}{dt} = k_2[C_6H_6][Cl_2]_u. \qquad (2)$$

Hierin ist $[Cl_2]$ die analytisch bestimmbare Gesamtchlorkonzentration und $[Cl_2]_u$ die Konzentration des unhydrolysierten Chlors, die mit Hilfe der Hydrolysenkonstante berechnet werden muß [25,26].

---

[25] A. A. Jakowkin, Z. physik. Chem. **29** (1899) 613.

[26] R. P. Whitney and J. E. Vivian, Ind. Engng. Chem. **33** (1941) 741.

Die Geschwindigkeitskonstante wurde aus den Anfangskonzentrationen und der Anfangsgeschwindigkeit bestimmt. Letztere war aus der graphischen Darstellung der Chlorkonzentration als Funktion der Zeit erhältlich als Steigung der an die korrigierte Kurve gelegten Tangente im Zeitpunkt Null (siehe Abb. 2).

Unter Verwendung einer Hydrolysenkonstante von $K = 0{,}75 \cdot 10^{-4}$ mol²/l² bei 0 °C[23,25,26] ergaben sich Geschwindigkeitskonstanten, die zwischen $0{,}17\ \mathrm{l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}}$ und $0{,}23\ \mathrm{l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}}$ lagen,

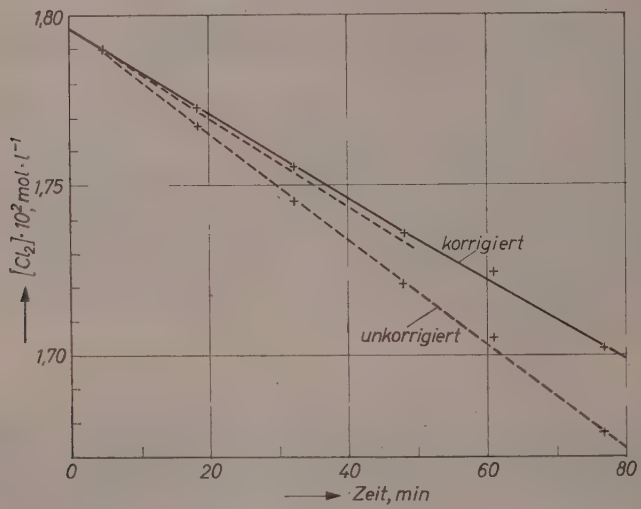


Abb. 2. Zeitlicher Reaktionsablauf der Chlorierung des Benzols in wäßriger Lösung bei 0 °C, dargestellt in Form der Chlorkonzentration als Funktion der Zeit

wenn bei der Berechnung von $[Cl_2]_u$ die Aktivitätskoeffizienten der Hydrolyseprodukte und der *HCl*- bzw. *NaCl*-Zusätze berücksichtigt wurden. Die niedrigen k_2-Werte wurden in reinen Chlorlösungen gemessen. Zusätze an *HOCl*, *NaCl* und besonders an *HCl* ergaben höhere Werte.

Im Gegensatz zu manchen anderen Aromaten wird Benzol durch *HOCl* auch in Gegenwart von katalytisch wirksamen $H^{\cdot}$-Ionen[17,20,2] praktisch nicht chloriert, wie durch einige Versuche mit *HOCl*-Konzentrationen zwischen 0,009 und 0,0115 mol/l und $HClO_4$-Konzentrationen von 0,0013 und 0,012 mol/l gezeigt werden konnte.

Selbst bei Lichteinwirkung entsteht unter den beschriebenen Bedingungen praktisch kein *HCH* sondern nur Chlorbenzol, allerdings mit wesentlich (etwa 10fach) höherer Geschwindigkeit als bei der Dunkelreaktion.

3. Das Reaktionsgeschehen in der nichtwäßrigen Phase

Um den Einfluß der bei der technischen Dunkelchlorierung auftretenden und in Benzol löslichen Stoffe auf das Reaktionsgeschehen in der nichtwäßrigen Phase zu untersuchen, wurden Cl_2- und Cl_2O-Lösungen in CCl_4, der, wie später noch zu zeigen sein wird, die *HCH*-Bildung zwar etwas verlangsamt aber nicht unterbindet, zu Reaktionsbeginn dem Benzol bzw. einer Benzollösung in CCl_4 zugesetzt.

Nach Scholl und Nörr[27] wird bei der Reaktion zwischen Cl_2O und Benzol (ohne Cl_2) neben *HCH:*

$$C_6H_6 + 3\,Cl_2O \rightarrow C_6H_6Cl_6 + {}^3/_2O_2 \tag{3}$$

unter O_2-Entwicklung eine Substanz der Bruttoformel $C_6H_6Cl_4O$ gebildet:

$$C_6H_6 + 2\,Cl_2O \rightarrow C_6H_6Cl_4O + {}^1/_2O_2. \tag{4}$$

Daneben entstehen in geringeren Mengen Phenol, Trichlorphenol und Wasser. Über die Kinetik dieser Reaktionen werden keine Angaben gemacht.

Es wurden dieselben Reaktionsgefäße verwendet wie bei den Messungen in der wäßrigen Phase. Die Probenahme wurde etwas modifiziert, um die Cl_2- und Cl_2O-Verluste durch Verflüchtigung soweit wie möglich zu reduzieren. (Näheres siehe [23].) Die getrennte analytische Bestimmung von Cl_2 und Cl_2O in der gleichen Lösung war auch hier auf Grund des Salzsäurebedarfs bei der Umsetzung des letzteren mit *KJ*-Lösung möglich:

$$Cl_2O + 2\,HCl + 4\,KJ \rightarrow 2\,J_2 + 4\,KCl + H_2O. \tag{5}$$

Zur Aufklärung der Kinetik wurden die Konzentrationen des Benzols zwischen 0,8 mol/l (= 7%) und 10,0 mol/l (= 89%), die des Cl_2O zwischen 0,003 und 0,07 mol/l und die des Cl_2 zwischen 0,000 und 0,075 mol/l nacheinander variiert. Als Lösungsmittel diente in allen Fällen Tetrachlorkohlenstoff.

---

[27] R. Scholl und W. Nörr, Ber. dtsch. chem. Ges. B **33** (1900) 723.

3.1 Die Meßergebnisse und ihre Deutung

Bei allen Versuchen wurde einheitlich gefunden, daß das Chlor nicht an der Reaktion beteiligt ist. Seine Konzentration bleibt praktisch konstant, auch bei Gegenwart von Chlorbenzol. Dagegen reagiert das Cl_2O sehr schnell mit Benzol nach der Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{d[C_6H_6]}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[Cl_2O]}{dt} = k_3[C_6H_6][Cl_2O]^2. \qquad (6)$$

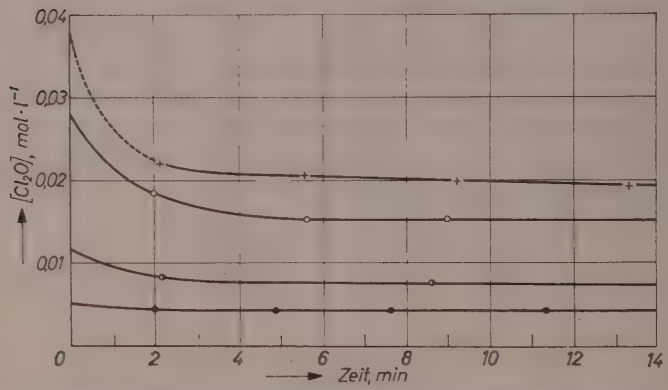


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der Chlorierung einer 40,4%igen Benzol-CCl_4-Lösung in Abhängigkeit von der Cl_2-Cl_2O-Konzentration bei 0 °C
×——× 7 ml Cl_2—Cl_2O-Lösung in CCl_4
○——○ 5 ml Cl_2—Cl_2O-Lösung in CCl_4
◑——◑ 2 ml Cl_2—Cl_2O-Lösung in CCl_4
●——● 1 ml Cl_2—Cl_2O-Lösung in CCl_4

Für die Geschwindigkeitskonstante k_3 wurden folgende Werte erhalten:

$[C_6H_6]$, mol/l	0,8	1,5	4,6	10
k_3, $l^2/mol^2 \cdot min$	0,25*	0,25*	1,5*	3,5*.

Sie zeigen, daß bei hohen Benzol-Konzentrationen die Konstante ansteigt, was eventuell auf einen Lösungsmitteleffekt zurückzuführen ist.

Die Geschwindigkeitskonstante wurde wieder aus der Anfangsgeschwindigkeit bestimmt, zumal hier gar keine andere Möglichkeit bestand, denn während der Reaktion zeigte sich eine merkwürdige Erscheinung: die anfänglich je nach der Cl_2O-Konzentration mehr oder weniger schnelle Reaktion kam nach kurzer Zeit fast ganz zum Stillstand (siehe Abb. 3), obgleich noch eine beträchtliche Konzentration

* Mittelwerte aus mehreren Versuchen.

an analytisch nachweisbarem Cl_2O in der Lösung vorhanden war, die bei einem neuen Versuch einen deutlichen Umsatz in gleicher Höhe herbeiführte.

Dieses Verhalten ist so zu deuten, daß sich zunächst gemäß Gl. (6) eine Verbindung aus 1 Molekül Benzol und 2 Molekülen Cl_2O bildet, die dann zwei weitere Cl_2O-Moleküle in einer Gleichgewichtsreaktion reversibel addiert. Diese werden aber in Gegenwart einer wäßrigen $KJ-HCl$-Lösung wieder vollständig abgegeben und sind damit als freies Cl_2O nachweisbar. Die geringe, im Gleichgewicht noch verbleibende Cl_2O-Konzentration bewirkt eine weitere, wenn auch langsame Umsetzung[23].

Diese Ergebnisse zeigen, daß in der benzolischen Phase kein HCH unmittelbar gebildet werden kann. Durch einige Versuche bei höheren Cl_2O-Konzentrationen (0,3 bis 0,75 mol/l) ließ sich ferner nachweisen, daß nur etwa 10 bis 20% des im umgesetzten Cl_2O enthaltenen Sauerstoffs frei wurden, so daß weder die HCH-Bildung nach (3) noch die Reaktion (4) einen größeren Anteil an der Gesamtreaktion unter den Bedingungen dieser Versuche haben können.

4. Das Reaktionsgeschehen im heterogenen Benzol—Wasser-Gemisch

Um zu entscheiden, inwieweit bei der heterogenen Umsetzung zwischen Benzol und wäßriger Phase Diffusionsvorgänge geschwindigkeitsbestimmend sind, mußte der Einfluß der Durchmischung bzw. Vergrößerung der Phasengrenze beim Rühren oder Schütteln untersucht werden.

Bei den Rührversuchen diente als Reaktionsgefäß ein allseitig verschlossenes Glasgefäß von etwa 50 ml Inhalt, das mit einem *KPG*-Rührwerk und einem Stutzen für Probeentnahmen versehen war. Bei den Schüttelversuchen, die immer in größerer Anzahl unter genau gleichen äußeren Bedingungen zur Ausführung gelangten, wurden kleine Maßkolben von 25 ml Inhalt verwendet. Die Versuche wurden wieder bei 0 °C ausgeführt.

4.1 Die Meßergebnisse und ihre vorläufige Deutung

Cl_2O und Benzol wurden in der unter 3. beschriebenen Art zur Reaktion gebracht. Nachdem das langsame Stadium der Reaktion erreicht worden war, wurde diese benzolische Lösung mit einer wäßrigen Chlorlösung verrührt. Die aus beiden Phasen nach Unterbrechung des Rührens von Zeit zu Zeit entnommenen Proben ergaben bei der

Analyse, daß der Gesamtchlorgehalt innerhalb von 14 Stunden annähernd konstant geblieben war, während die Cl_2O- bzw. $HOCl$-Konzentration auf Null absank. Die unterchlorige Säure hatte sich hier aus Cl_2O in der wäßrigen Phase gebildet. Es kann also hier wiederum keine HCH-Bildung unter Beteiligung des Chlors stattgefunden haben.

Zur Herbeiführung einer HCH-Bildung müßte es gemäß der eingangs beschriebenen Erfahrungen über diese Reaktion genügen, wenn man eine wäßrige $HOCl$-Lösung auf Benzol in Gegenwart von Chlor einwirken läßt.

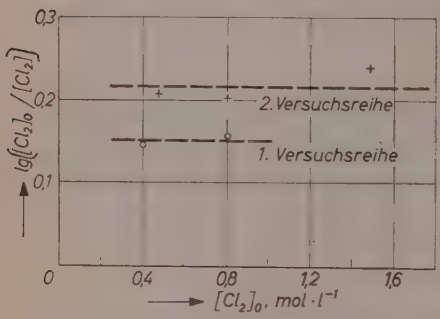


Abb. 4. Einfluß der Chlorkonzentration auf die Geschwindigkeit der HCH-Bildung im heterogenen Benzol—Wasser-Gemisch bei konstanter $HOCl$-Konzentration — Abhängigkeit des Ausdruckes log $([Cl_2]_0/[Cl_2]_t)$ von der Chlorkonzentration

Um genügend hohe $HOCl$-Konzentrationen in der wäßrigen Phase zu erhalten, wurden frisch bereitete Lösungen von Cl_2O in CCl_4 mit Wasser geschüttelt. Auf diese Weise konnten $HOCl$-Lösungen bis zur Sättigungskonzentration hergestellt werden.

Ließ man nun eine benzolische Chlorlösung auf eine wäßrige $HOCl$-Lösung unter intensivem Schütteln einwirken, so wurde das Chlor innerhalb weniger Minuten unter Bildung von HCH verbraucht, das sich kristallin ausschied. Ohne Schütteln oder Rühren dauerte die Reaktion dagegen viele Stunden. Damit waren die Bedingungen für die Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von verschiedenen Faktoren gegeben.

In zwei Versuchsreihen bei gleicher $HOCl$-Konzentration wurde die Abhängigkeit von der Cl_2-Konzentration untersucht und festgestellt, daß sich die Chlorabnahme annähernd durch eine Reaktion 1. Ordnung beschreiben läßt, wie die Unabhängigkeit des Ausdruckes lg $([Cl_2]_0/[Cl_2]_t)$ von der Chlorkonzentration beweist (siehe Abb. 4).

$[Cl_2]_0$ Chlorkonzentration zur Zeit $t = 0$
$[Cl_2]_t$ Chlorkonzentration zur Zeit t.

Eine Versuchsreihe von 5 Einzelversuchen ergab bei annähernd gleicher Ausgangskonzentration des Chlors die in Abb. 5 dargestellte

Abhängigkeit der Größe lg $([Cl_2]_0/[Cl_2]_t)$ von der mittleren *HOCl*-Konzentration. Diese ist der Mittelwert von Ausgangs- und Endkonzentration der *HOCl*, die bei der *HCH*-Bildung ebenfalls verbraucht wird.

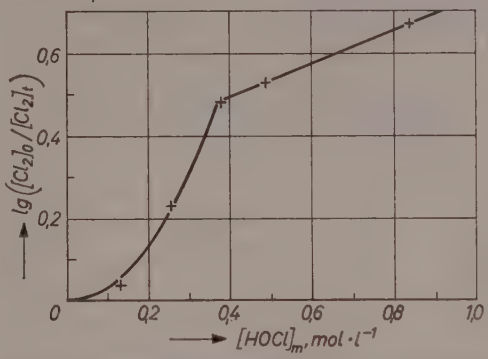


Abb. 5. Einfluß der *HOCl*-Konzentration auf die Geschwindigkeit der *HCH*-Bildung im heterogenen Benzol–Wasser-Gemisch bei konstanter Ausgangskonzentration von Chlor und Benzol–Abhängigkeit der Größe log $([Cl_2]_0/[Cl_2]_t)$ von der mittleren *HOCl*-Konzentration

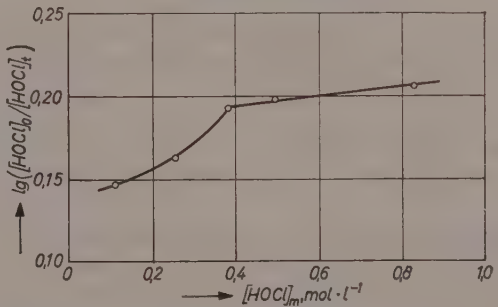


Abb. 6. Abhängigkeit der Größe log $([HOCl]_0/[HOCl]_t)$ von der mittleren *HOCl*-Konzentration

Trägt man den Logarithmus des Quotienten $[HOCl]_0/[HOCl]_t$ gegen die mittlere *HOCl*-Konzentration auf, so erhält man bei der gleichen *HOCl*-Konzentration einen Knickpunkt, nach dem sich log $([Cl_2]_0/[Cl_2]_t)$ bzw. log $([HOCl]_0/[HOCl]_t)$ nur noch wenig ändern (Abb. 6). Daraus ist zu schließen, daß von dieser *HOCl*-Konzentration an die *HCH*-Bildung, die durch die primäre Reaktion von *HOCl* und

Benzol ausgelöst wird, nicht mehr wesentlich von der *HOCl*-Konzentration abhängt. Schließlich ließ sich anhand dieser Versuche auch aussagen, wieviel Chlormoleküle auf ein verbrauchtes *HOCl*-Molekül umgesetzt werden (siehe Abb. 7).

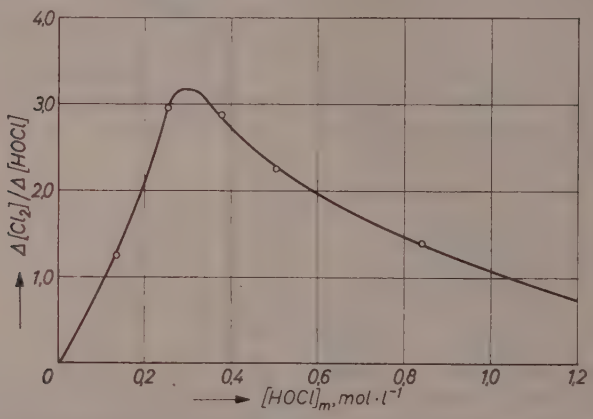


Abb. 7. Abhängigkeit der pro *HOCl*-Molekül umgesetzten Chlormoleküle von der mittleren *HOCl*-Konzentration

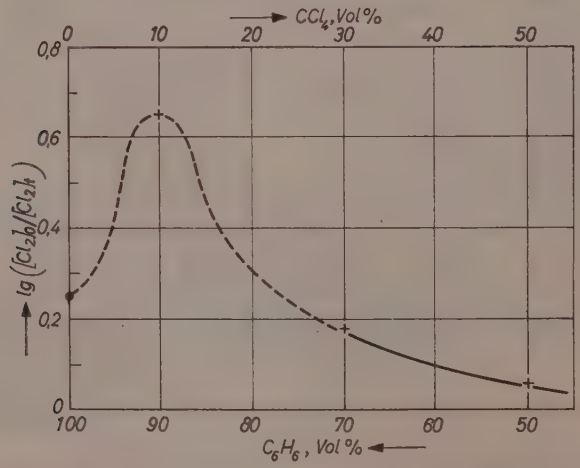


Abb. 8. Einfluß der Benzolkonzentration auf die Geschwindigkeit der *HCH* Bildung in dem heterogenen Phasengemisch Benzol–Wasser bei konstante Chlor- und *HOCl*-Konzentration — Abhängigkeit des Ausdruckes log ($[Cl_2]_b$/$[Cl_2]_t$) vom Benzolgehalt der nichtwäßrigen Phase

Um die Abhängigkeit der *HCH*-Bildung von der Benzolkonzentration zu untersuchen, wurde statt des bisher verwendeten reinen Benzols CCl_4 in unterschiedlicher Menge zugesetzt. Es war eine deutliche Abhängigkeit des Chlorumsatzes in der Form lg $([Cl_2]_0/[Cl_2]_t)$ vom CCl_4-Gehalt festzustellen (siehe Abb. 8). Die *HOCl*- und Chlor-Ausgangskonzentration betrug bei allen Versuchen 0,311 bzw. 0,670 mol/l. Auffällig war die große Umsatzsteigerung bei einem CCl_4-Gehalt von 10 Vol-%, die sich auf die annähernd gleiche Dichte beider Phasen zurückführen ließ. Diese ermöglichte eine besonders feine Zerteilung

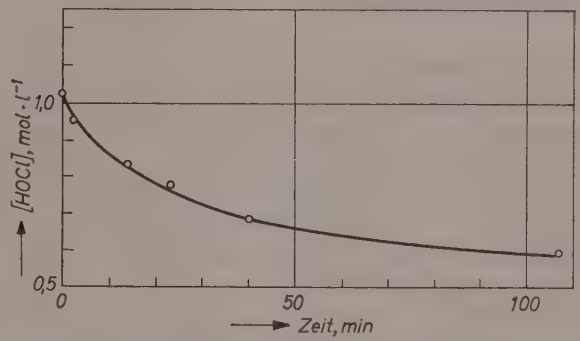


Abb. 9. Reaktion zwischen *HOCl* und Benzol im heterogenen Phasengemisch Benzol–Wasser in Abwesenheit von Chlor — Zeitliche Abnahme der *HOCl*-Konzentration

beim Schütteln und verhinderte eine schnelle Trennung beider Phasen bei Unterbrechungen, so daß die Reaktion fast ungehindert weiterlaufen konnte.

In zwei Versuchsreihen jeweils konstanter *HOCl*- und Chlorkonzentration wurde der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der *HCH*-Bildung untersucht und etwa eine Verdoppelung bei 20 °C gegenüber 0 °C festgestellt. Für die Aktivierungsenergie wurden Werte von 5,2 und 6,0 Kcal/mol gefunden.

Wie weiter in einem Rührversuch festgestellt wurde, findet bei der Einwirkung einer wäßrigen *HOCl*-Lösung auf Benzol in Abwesenheit von Chlor ebenfalls ein *HOCl*-Verbrauch statt (siehe Abb. 9). Dieser hätte sowohl durch die unmittelbare Einwirkung der *HOCl* auf Benzol als auch durch die Cl_2O-Einwirkung verursacht werden können.

Nimmt man an, daß der Verteilungskoeffizient des Cl_2O zwischen Wasser und CCl_4[10] sich von dem zwischen Wasser und Benzol nicht

wesentlich unterscheidet, so ergibt sich beim Vergleich der Anfangsgeschwindigkeiten von heterogener *HOCl*- und homogener Cl_2O-Einwirkung auf Benzol, daß letztere nur einen geringen Anteil (wahrscheinlich wesentlich weniger als 10%) haben kann.

Das Endprodukt der Umsetzung zwischen *HOCl* und Benzol, das nicht näher untersucht wurde und wahrscheinlich mit dem von Carius[24] gefundenen Trioxytrichlorcyclohexan identisch ist, hat praktisch keinen Einfluß auf die *HCH*-Bildung, denn wenn man der von der wäßrigen Lösung abgetrennten Benzolphase Cl_2 zusetzt, wird dieses nur sehr langsam verbraucht.

5. Die Deutung der heterogenen *HCH*-Bildung

Die bei der *HCH*-Bildung gemachten Beobachtungen unterscheiden sich wesentlich von denen, die man normalerweise bei heterogenen Reaktionen macht. Da gewöhnlich die Diffusion eines Reaktionsteilnehmers bestimmend für die Gesamtgeschwindigkeit ist, spielt die Konzentration anderer beteiligter Stoffe innerhalb gewisser Grenzen keine Rolle, und auch die Temperaturabhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit ist sehr gering.

Bei der *HCH*-Bildung wurde dagegen festgestellt, daß ihre Geschwindigkeit durch die Chlor-, die *HOCl*- und die Benzolkonzentration bestimmt ist, und daß der Temperatureinfluß in der Größenordnung von homogenen Reaktionen liegt.

Das zur Verfügung stehende, aber noch recht lückenhafte Tatsachenmaterial läßt sich nach unserer Auffassung durch folgende Annahme über das Reaktionsgeschehen am besten deuten:

Da die *HCH*-Bildung nur in Gegenwart von *HOCl* möglich ist, und da weiter ein enger Zusammenhang zwischen dem dabei beobachteten *HOCl*- und dem Chlorverbrauch besteht (siehe Abb. 5 und 6), ist anzunehmen, daß ein zwischen der *HOCl* und dem Benzol gebildetes Produkt der Ausgangspunkt für die Bildung des *HCH* ist. Da hierfür das Endprodukt der Reaktion zwischen *HOCl* und Benzol nicht in Frage kommt, könnte das Monoxymonochlorcyclohexan $C_6H_6 \cdot OH \cdot Cl$ dieser Zwischenstoff sein, der vermutlich als erstes Produkt dieser Reaktion auftritt.

Da die *HOCl* entweder als solche oder als Cl_2O nur mit sehr niedriger Konzentration im Benzol löslich ist, ist die mit relativ großer Geschwindigkeit verlaufende Reaktion zwischen der *HOCl* und dem Benzol nur an der Phasengrenzfläche denkbar. Aus dem Verlauf dieser

Reaktion in Abwesenheit von Chlor (siehe Abb. 9) folgt, daß Diffusionsvorgänge als geschwindigkeitsbestimmende Schritte offenbar nicht in Frage kommen, da andernfalls gemäß der NERNST-NOYES-WHITNEY-schen Gleichung die in Abb. 9 dargestellte Reaktion während der gesamten Reaktionsdauer von 1. Ordnung sein müßte (vgl. dazu 4.1). Es muß also hier die wirkliche Reaktion geschwindigkeitsbestimmend sein. Mit der Annahme, daß dieser erste Schritt der *HCH*-Bildung eine Reaktion, kein Diffusionsvorgang ist, würde sich die relativ große Temperaturabhängigkeit der *HCH*-Bildung, der Einfluß der Grenzflächengröße zwischen beiden Phasen sowie die Abhängigkeit von der Benzolkonzentration erklären.

Das genannte Zwischenprodukt hätte nun die Möglichkeit, sich mit Chlor oder mit weiterer *HOCl* umzusetzen. Mit Chlor wird es in um so größerem Umfang reagieren und *HCH* bilden, je höher dessen Konzentration und je niedriger die *HOCl*-Konzentration ist. Dies bestätigen die Versuche, jedoch sollte man keine strenge Proportionalität zwischen der Chlorkonzentration und der Bildungsgeschwindigkeit des *HCH* erwarten. Tatsächlich beobachtet man bei abnehmender *HOCl*-Konzentration, daß die pro *HOCl*-Molekül umgesetzte Anzahl Chlormoleküle ansteigt (vgl. Abb. 7). Von einer bestimmten *HOCl*-Konzentration abwärts geht dieses Verhältnis jedoch plötzlich stark zurück, was eventuell auf eine unzureichende Konzentration des Zwischenstoffes in der Phasengrenze zurückzuführen ist. Der zweite Reaktionsschritt der *HCH*-Bildung könnte darin bestehen, daß die alkoholische *OH*-Gruppe des Zwischenstoffes durch Chlor substituiert wird, wobei das bei der Photosynthese ebenfalls angenommene Dichlorcyclohexadien entstehen und die *HOCl* zurückgebildet würde. Die *HOCl* ist deshalb als der Katalysator für die *HCH*-Bildung anzusehen, obwohl sie durch andere Reaktionen, die mit der *HCH*-Bildung nichts mehr zu tun haben, nach und nach verbraucht wird.

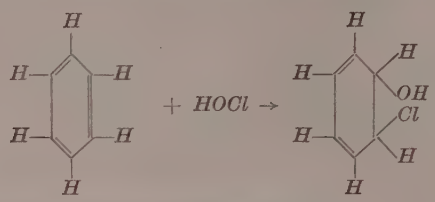
Der Ort, an dem der zweite Schritt stattfindet, könnte die benzolische Phase sein, in der stets der Hauptteil des Chlors enthalten ist. Auf Grund der bei der Reaktion zwischen *HOCl* bzw. Cl_2O und Benzol in Gegenwart von Chlor gemachten Erfahrungen kommt aber eher das in Wasser gelöste Chlor in Frage, da es viel substitutionsfreudiger ist. In diesem Fall würde wieder die Phasengrenze der Reaktionsort sein.

Die sich nun anschließende Chlorierung des Dichlorcyclohexadiens verläuft als Additionsreaktion mit Sicherheit in der benzolischen

Phase. Nach allen bisherigen Erfahrungen ist sie sehr schnell und dürfte die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion nicht beeinflussen.

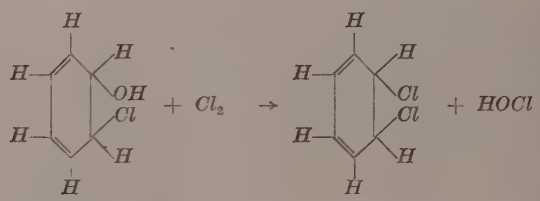
Der von uns vermutete Reaktionsweg, auf dem die *HCH*-Bildung erfolgt, kann demnach folgendermaßen dargestellt werden:

1. Schritt:



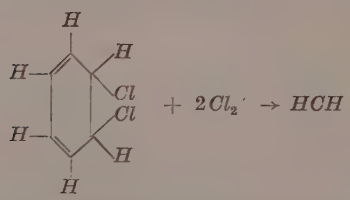
Reaktionsort: Phasengrenze

2. Schritt:



Reaktionsort: wahrscheinlich ebenfalls Phasengrenze

3. Schritt:



Reaktionsort: benzolische Phase.

Der Grund dafür, daß die Reaktionsschritte 1 und 2 an der Phasengrenze ablaufen und damit die Geschwindigkeit der *HCH*-Bildung bestimmen, ist offenbar darin zu sehen, daß nur dort die Reaktionsteilnehmer in genügender Anzahl aufeinandertreffen, um die Zwischenstoffe in ausreichender Menge entstehen zu lassen, ohne daß sie einer weiteren unerwünschten Umsetzung, z. B. zu Trioxytrichlorcyclohexan unterliegen. Für die technische Durchführung der Dunkelchlorierung des Benzols folgt aus diesen Untersuchungen, daß die Phasengrenzfläche und damit die Intensität der Vermischung der beiden Phasen die Bildungsgeschwindigkeit des *HCH* entscheidend bestimmt. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 103—118 (1960)

Das Phasengleichgewicht in den Systemen H_2–n-Heptan, H_2–Methylcyclohexan und H_2–2,2,4-Trimethylpentan bei höheren Drucken und Temperaturen

Von

S. Peter und K. Reinhartz

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover

Herrn Prof. Dr. R. Suhrmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 25. 1. 60)

Zusammenfassung

Nach der statischen Methode wurde die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen für die Systeme H_2–n-Heptan, H_2–Methylcyclohexan und H_2-2,2,4-Trimethylpentan in einem Druckbereich bis zu 1000 kp/cm² bei Temperaturen von 150 bis 230 °C bestimmt. In den Systemen H_2–n-Heptan und H_2–2,2,4-Trimethylpentan wurde der kritische Druck bei etwa 400 kp/cm² bzw. 730 kp/cm² und einer Temperatur von 225,7 bzw. 198,5 °C erreicht. Im System H_2–Methylcyclohexan konnte für 225,5 °C ein kritischer Druck von etwa 980 kp/cm² interpoliert werden.

Die Löslichkeit des H_2 ist bei gegebener Temperatur und Druck in n-Heptan und 2,2,4-Trimethylpentan nahezu gleich, während sie in Methylcyclohexan erheblich geringer ist. Aus der Temperaturabhängigkeit der Henryschen Konstanten werden die Lösungsenthalpien des H_2 in allen drei Kohlenwasserstoffen zu rund 3000 cal/mol ermittelt. Die bei gleicher Lösungsenthalpie wesentlich geringere Löslichkeit des H_2 in Methylcyclohexan ist sehr wahrscheinlich durch die vergleichsweise größere Nahordnung in der flüssigen Phase des Methylcyclohexans bedingt.

Ein Vergleich mit den Lösungsenthalpien des H_2 in aliphatischen Kohlenwasserstoffen des Molgewichtes 250 und 345 zeigt, daß die Lösungsenthalpie des H_2 in aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit steigendem Molgewicht abnimmt.

Die Lösungsenthalpie des H_2 in n-Heptan wurde außerdem nach einer von Kritchevski angegebenen Methode ermittelt, die das reale Verhalten der Komponenten berücksichtigt. Dabei wurden die Zustandsgleichungen von Beattie und Bridgman sowie von Redlich und Kwong benutzt. Die Abweichung der so erhaltenen Lösungsenthalpien vom idealen Wert beträgt höchstens 10%

Einleitung

Über Phasengleichgewichte in binären Systemen, die aus Wasserstoff und einem Kohlenwasserstoff bestehen, liegt bisher nur relativ geringes experimentelles Material vor[1]. Erst die neueren Messungen von Sage[2] sowie Katz[3] und Mitarbeitern schließen auch teilweise den kritischen Bereich ein. Charakteristisch ist für diese Systeme, daß der kritische Druck der Gemische mit sinkender Temperatur extrem stark ansteigt.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase in den Systemen H_2—n-Heptan, H_2—Methylcyclohexan und H_2—2,2,4-Trimethylpentan bei Drucken bis zu 1000 kg/cm² im Temperaturbereich von 150 bis 230 °C gemessen. Die Wahl fiel auf diese drei Kohlenwasserstoffe, weil sie bei annähernd gleichem Siedepunkt sehr unterschiedliche Molekülstrukturen besitzen und die Frage interessierte, welchen Einfluß die Flüssigkeitsstruktur der Kohlenwasserstoffe auf die thermodynamischen Eigenschaften des Gemisches hat.

Meßmethode

Eine Übersicht über die experimentellen Methoden, die bei hohen Drucken zur Untersuchung von Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichten in binären Systemen geeignet sind, geben Robin[4], Comings[5] und

---

[1] Vgl. die Zusammenfassung: H. J. Aroyan and D. L. Katz, Ind. Engng. Chem. **43** (1951) 188; ferner: J. R. Kritchevski und R. S. Kalvarskaja, J. Fiz. Khim. S.S.S.R. **14** (1940) 748; V. V. Jpatev, V. P. Teodorovitch, A. P. Brestkine und V. S. Artemovitch, J. Fiz. Khim. S.S.S.R. **22** (1948) 833.

[2] B. H. Sage, W. L. Burriss, N. T. Hsu and H. H. Reamer, Ind. Engng. Chem. **45** (1953) 210.

[3] D. L. Katz and R. B. Williams, Ind. Engng. Chem. **46** (1954) 2512; A. L. Benham, D. L. Katz and R. B. Williams, A.I.Ch.E. Journal **3** (1957) 33.

[4] S. Robin, J. Physique Radium **14** (1953) 330.

[5] E. W. Comings, High Pressure Technology, New York 1956.

SAGE[6]. Für diese Arbeit wurde die statische Methode angewendet, weil sie apparativ einfach gestaltet werden kann.

In ein zylindrisches Druckrohr, das sich in einem Thermostaten befand, wurden nacheinander die flüssige und die gasförmige Komponente eingefüllt und der gewünschte Druck eingestellt. Anschließend rührte ein Magnetrührer das Gemisch, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hatte. Aus dem oberen und aus dem unteren Teil des Druckrohres wurden dann Proben zur Analyse entnommen. Das Volumen der Proben war im Vergleich zum Gesamtvolumen der Gleichgewichtszelle klein, so daß die mit dem Abzapfen der Proben verbundene Druckänderung vernachlässigt werden konnte.

Apparatur

Als Gleichgewichtszelle wurde ein Druckrohr verwendet, das aus austenitischem Stahl (Werkstoff ATS 6) bestand und für einen Betriebsdruck von 1500 kp/cm² bei 400 °C ausgelegt war. Zur besseren Einstellung des Gleichgewichtes wurde mit einem Magnethubrührer gerührt, der an einer Feder hing. Diese war so dimensioniert, daß ihre Eigenfrequenz ungefähr der Schaltfrequenz der Magnetspule entsprach. Der Eisenkern der Magnetspule war dabei auf das Ende des Ansatzrohres aufgeschraubt, in dem der Weicheisenkern des Rührers sich bewegte. Die entstehenden Resonanzschwingungen wurden zum Betrieb des Rührers benutzt. Der übliche Aufbau der Hochdruckmagnetrührer, bei dem sich die Magnetspule auf einem Rohr aus austenitischem Stahl befindet, in das ein Weicheisenkern hineingezogen wird, ist zwar im Hinblick auf die Kraftübertragung sehr günstig, erfordert aber bei hohen Temperaturen eine wirksame Kühlung zwischen Magnetspule und Druckrohr, wodurch der Temperaturverlauf in der Gleichgewichtszelle gestört wird. Deshalb wurde diese Methode nicht angewendet.

Die Entnahme der Proben erfolgte über ein Kreuzstück, das unterhalb des Druckrohres angebracht war. Neben der zentralen Bohrung waren zwei kleine Bohrungen angeordnet, in die Gewinde M 3 eingeschnitten und die mit je einer seitlichen Bohrung von 1 mm Durchmesser verbunden waren. In die Gewindelöcher, die am Boden plan gedreht waren, wurden Stahlkapillaren eingeschraubt, die unten eine ballige Dichtungsfläche hatten. Die beiden Kapillaren führten durch die Verbindungsstücke in die Gleichgewichtszelle hinein. Die eine Kapillare endete ca. 10 cm oberhalb des unteren Deckels und die andere ca. 10 cm unterhalb des oberen Deckels des 60 cm langen Druckrohres.

Zur Temperierung befand sich die Gleichgewichtszelle in einem mit Öl gefüllten Thermostaten, dessen kurzzeitige Temperaturschwankungen bei einer Badtemperatur von 200 °C ± 0,05 °C betrugen. Die langzeitigen Temperatur-

---

[6] B. H. SAGE and H. H. REAMER, Chem. Engng. Progr. Symp. Ser. No. 2 48 (1952) 3.

schwankungen blieben geringer als 0,1 °C. Die Temperatur innerhalb des Druckrohres war bei 200 °C in der Mitte gleich der Badtemperatur, an den Rohrenden etwa 0,1 °C niedriger.

Die Temperaturbestimmung des Ölbades erfolgte mit Hilfe eines Platin-Widerstandsthermometers, dessen Widerstand mit einer WHEATSTONE-Brücke ermittelt wurde. Die Leitungswiderstände wurden dabei durch Anwendung einer Dreileiterschaltung kompensiert. Die Temperaturmessung im Innern des Druckrohres wurde mit einem *Cu*-Konstantan-Thermoelement durchgeführt, dessen Spannung nach einem Kompensationsverfahren ermittelt wurde.

Die analytische Trennung der abgezapften H_2-Kohlenwasserstoffgemische erfolgte mit Hilfe von Kühlfallen, die mit einem Gemisch von Aceton und fester Kohlensäure gekühlt wurden. Die abgezapfte Menge an Kohlenwasserstoff wurde nach der Trennung vom Wasserstoff durch Wägung ermittelt. Das Volumen des von Kohlenwasserstoff befreiten Wasserstoffs wurde in Gasbüretten bestimmt. Die Schliffverbindungen der Analysenapparatur wurden mit einem in Kohlenwasserstoffen unlöslichen Zitronensäure—Polyglykol-Ester[7] geschmiert.

Substanzen

Für die Untersuchungen wurde elektrolytisch gewonnener, 99,9 % Wasserstoff verwendet, der mit etwa 0,05 % Kohlenwasserstoffen und max. 0,1 g/m³ Wasser verunreinigt war.

Methylcyclohexan und *n*-Heptan wurden von der Fa. Phillips Petroleum Co. in der Qualität „Pure Grade" bezogen. Der Gehalt an reinem Kohlenwasserstoff betrug 99 Mol-%. 2,2,4-Trimethylpentan stellte freundlicherweise die Deutsche Shell AG zur Verfügung, der dafür auch an dieser Stelle gedankt sei. Die physikalischen Daten der benutzten Kohlenwasserstoffe waren:

	n-Heptan	Methylcyclohexan	2,2,4-Trimethylpentan
Dichte ϱ_{20}	0,686 g/ml	0,770 g/ml	0,692 g/ml
Brechungsindex $n_{D_{20}}$	1,388 g/ml	1,3919 g/ml	1,3915 g/ml
Schmelzpunkt	— 90,7 °C	— 126,7 °C	— 107 °C
Siedepunkt	99,4 °C	100,9 °C	99 °C

Überprüfung der Meßmethode

Zur Kontrolle der Meßmethode wurde die 151° Isotherme des Systems H_2-2,2,4-Trimethylpentan gemessen, das von DEAN und

[7] G. L. CABOT, Analytic. Chem. **23** (1951) 545.

TOOKE[8] im Temperaturbereich von 38 bis 150 °C und bei Drucken bis zu 360 kp/cm² untersucht worden ist. Die erhaltenen Gleichgewichtsdrucke der koexistierenden Phasen sind gemeinsam mit den von DEAN und TOOKE bei 150 °C erhaltenen Daten in Abb. 1 als Funktion der Zusammensetzung aufgetragen. Die gemessenen Werte stimmen

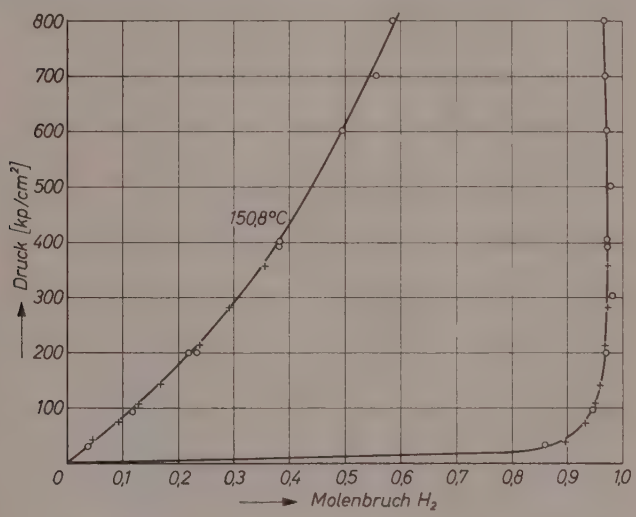


Abb. 1. Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System H_2—2,2,4-Trimethylpentan bei 150 °C; + Werte von DEAN und TOOKE; ○ eigene Werte

innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Ergebnissen von DEAN und TOOKE überein, so daß bei der verwendeten Meßmethode und Apparatur sehr wahrscheinlich keine größeren systematischen Fehler auftraten.

Meßergebnisse

Die Zusammensetzung der koexistierenden Gas- und flüssigen Phasen des Systems Wasserstoff—n-Heptan wurde bei 151,0, 198,5 und 225,7 °C im Druckbereich von 50 bis 900 kp/cm² gemessen. Die beobachteten Werte wurden in bekannter Weise graphisch ausgeglichen, wobei die Differenz zwischen den geglätteten und den beobachteten

[8] M. R. DEAN and J. W. TOOKE, Ind. Engng. Chem. 38 (1946) 389.

Werten für die Molenbrüche max. 0,005, meist aber weniger als 0,003 war. In Abb. 2 sind die Ergebnisse im P—X-Diagramm wiedergegeben.

Bei 198,5 und bei 225,7 °C wurde anscheinend das kritische Gebiet erreicht. Jedoch konnte das Verhalten des Systems in diesem Bereich nicht eindeutig bestimmt werden, da die Werte relativ stark streuen.

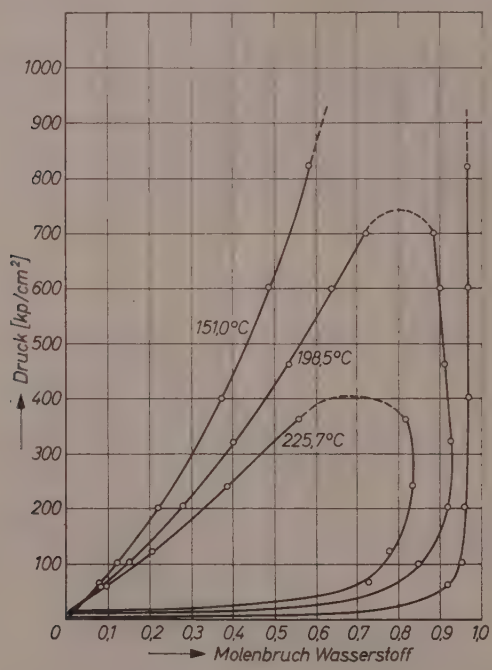


Abb. 2. P—X-Diagramm des Systems H_2—n-Heptan

Die Abweichungen vom normalen Verhalten liegen aber außerhalb der Fehlergrenzen. Bemerkenswert sind die Resultate einer Reihe von Messungen bei 225,7 °C, bei denen relativ wenig n-Heptan in der Gleichgewichtszelle war (etwa 100 g n-Heptan in einem Volumen von 600 cm³). Die Zusammensetzung der Proben aus dem unteren Teil des Druckrohres entsprach der Gleichgewichtskurve am kritischen Punkt, wie sie unter der Annahme normalen Verhaltens erwartet werden müßte. Die zugehörigen Proben aus dem oberen Teil des Druckrohres

jedoch enthielten sehr wenig n-Heptan und unterschieden sich erheblich von der normalen Gasphase. Mit der vorhandenen Meßapparatur war eine nähere Untersuchung dieser interessanten Erscheinungen zunächst nicht möglich; sie soll später mit einer anderen Meßvorrichtung erfolgen.

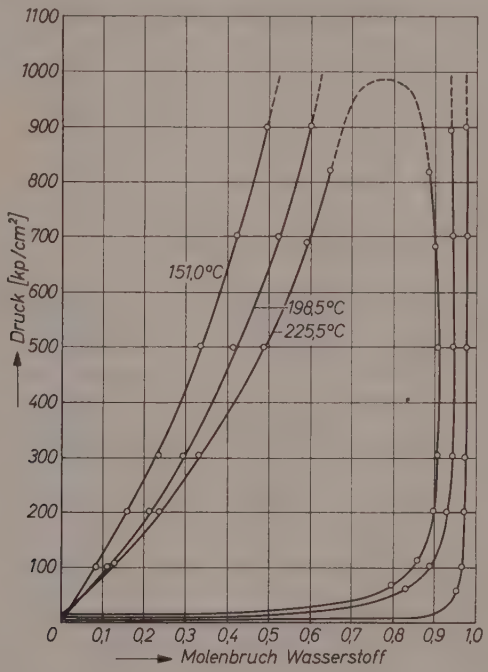


Abb. 3. P—X-Diagramm des Systems H_2—Methylcyclohexan

In der Abb. 3 ist die Zusammensetzung der koexistierenden Gas- und flüssigen Phasen des Systems H_2—Methylcyclohexan bei 151,0°, 198,5° und 225,5°C im P-X-Diagramm wiedergegeben. Der gestrichelte Teil der 225,5°C Isotherme wurde mit Hilfe einer graphischen Darstellung der Gleichgewichtskonstanten der beiden Komponenten als Funktion des Druckes durch Interpolation ermittelt.

Die beobachteten Werte für die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System H_2—2,2,4-Trimethylpentan bei 150,8°, 198,5°

Tabelle 1. *System H_2—n-Heptan*

Druck kp/cm²	151,0 °C Molenbruch H_2			198,5 °C Molenbruch H_2			225,7 °C Molenbruch H_2	
	fl. Phase	Gasphase		fl. Phase	Gasphase		fl. Phase	Gasphase
3,87	0,000	0,000	(9,64 kp/cm²)	0,000	0,000	(15,08 kp/cm²)	0,000	0,000
25	0,030	0,824		0,029	0,561		0,023	0,355
50	0,062	0,903		0,074	0,752		0,077	0,638
100	0,121	0,942		0,150	0,854		0,170	0,758
150	0,171	0,952		0,216	0,890		0,252	0,794
200	0,216	0,957		0,272	0,905		0,329	0,813
250	—	—		—	—		0,401	0,825
300	0,295	0,962		0,377	0,915		0,468	0,829
350	—	—		—	—		0,537	0,816
400	0,363	0,964		0,469	0,914		(0,70)	0,70
500	—	—		0,554	0,908			
600	0,482	0,965		0,633	0,898			
700	—	—		0,710	0,883			
740	—	—		(0,81)	(0,81)			
800	0,572	0,964						

System H_2—Methylcyclohexan

Druck kp/cm²	151,0 °C Molenbruch H_2			198,5 °C Molenbruch H_2			225,5 °C Molenbruch H_2	
	fl. Phase	Gasphase		fl. Phase	Gasphase		fl. Phase	Gasphase
3,5	0,000	0,000	(8,9 kp/cm²)	0,000	0,000	(13,3 kp/cm²)	0,000	0,000
25	0,022	0,925		0,023	0,707		0,017	0,464
50	0,044	0,955		0,055	0,858		0,054	0,735
100	0,085	0,965		0,112	0,912		0,121	0,855
150	0,124	0,970		0,163	0,925		0,180	0,885
200	0,161	0,972		0,209	0,931		0,233	0,893
300	0,226	0,974		0,292	0,938		0,329	0,899
400	—	—		—	—		0,411	0,900
500	0,335	0,977		0,363	0,941		—	—
600	—	—		—	—		0,543	0,899
700	0,421	0,978		0,519	0,938		—	—
800	—	—		—	—		0,638	0,882
900	0,492	0,978		0,597	0,935		—	—
980	—	—		—	—		(0,79)	(0,79)

System H_2–2,2,4-Trimethylpentan

Druck kp/cm²	150,8 °C Molenbruch H_2			198,5 °C Molenbruch H_2			226,2 °C Molenbruch H_2	
	fl. Phase	Gasphase		fl. Phase	Gasphase		fl. Phase	Gasphase
3,59	0,000	0,000	(8,93 kp/cm²)	0,000	0,000	(13,9 kp/cm²)	0,000	0,000
25	0,029	0,832		0,029	0,591	(30 kp/cm²)	0,032	0,460
50	0,062	0,911		0,072	0,758		0,076	0,604
75	0,093	0,934		0,114	0,824		0,127	0,703
100	0,122	0,946		0,153	0,854		0,173	0,754
150	0,178	0,959		0,225	0,886		0,261	0,806
200	0,227	0,966		0,290	0,903		0,340	0,828
250	—	—		—	—		0,413	0,839
300	0,314	0,971		0,397	0,914		0,483	0,843
350	—	—		—	—		0,557	0,840
400	0,388	0,972		0,488	0,920	(380 kp/cm²)	0,601	0,825
500	—	—		0,570	0,916	(395 kp/cm²)	0,729	0,729
600	0,509	0,971		0,646	0,905			
700	—	—		0,742	0,881			
800	0,604	0,966	(725 kp/cm²)	0,816	0,816			
1000	0,683	0,960						
1100	0,707	0,958						

und 226,2 °C sind in Abb. 4 wiedergegeben. Der kritische Druck des Systems wurde bei 198,5 und 226,2 °C bei 730 bzw. 400 kp/cm² erreicht.

Die geglätteten Meßergebnisse der drei Systeme sind in der vorstehenden Tabelle aufgeführt.

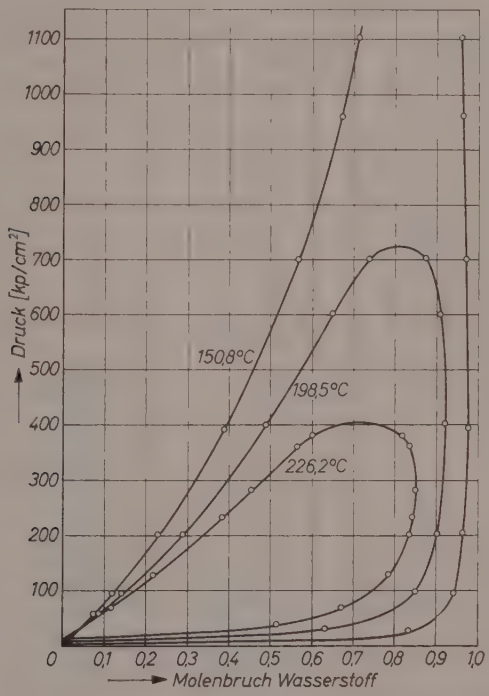


Abb. 4. P–X-Diagramm des Systems H_2–2,2,4-Trimethylpentan

In den Abb. 5, 6 und 7 sind die Löslichkeiten des Wasserstoffs als Funktion des Gesamtdruckes für die drei Systeme aufgetragen. In dem Diagramm für das System H_2–2,2,4-Trimethylpentan sind gleichzeitig noch die Daten von Dean und Tooke[9] bei 37,8 und 93,3 °C mit eingezeichnet. Man erkennt, daß der Löslichkeitskoeffizient $\left(\frac{\partial L}{\partial P}\right)_T$ bei tieferen Temperaturen mit dem Druck sinkt, während er bei höheren Temperaturen mit dem Druck ansteigt.

[9] M. R. Dean and J. W. Tooke, loc. cit. 8.

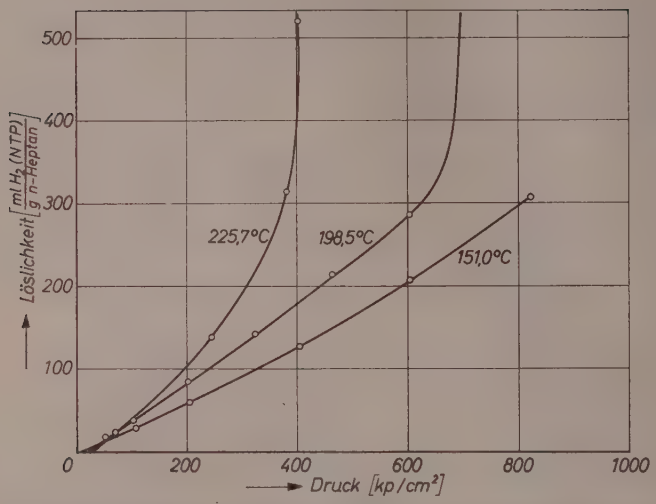


Abb. 5. Löslichkeit von H_2 in n-Heptan als Funktion des Druckes

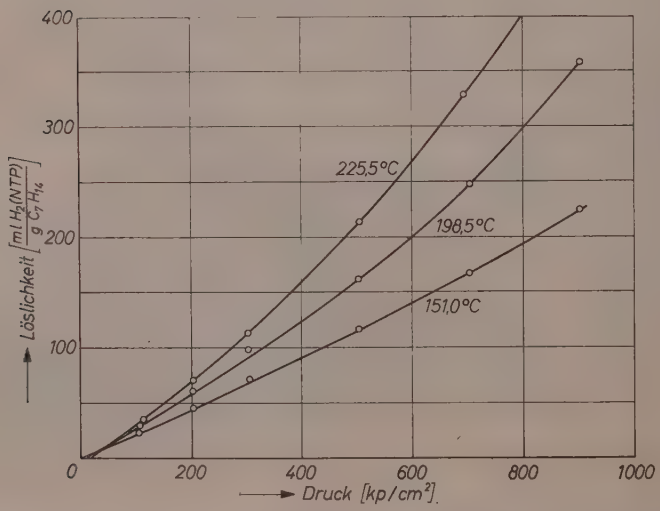


Abb. 6. Löslichkeit von H_2 in Methylcyclohexan als Funktion des Druckes

Zur Bestimmung der HENRYschen Konstanten nach der Gleichung

$$P \cdot y_1 = k_{id} X_1$$

mit X_1 = Molenbruch des H_2 in der fl. Phase,
y_1 = Molenbruch des H_2 in der Gasphase,
P = Gesamtdruck,
k_{id} = HENRYsche Konstante

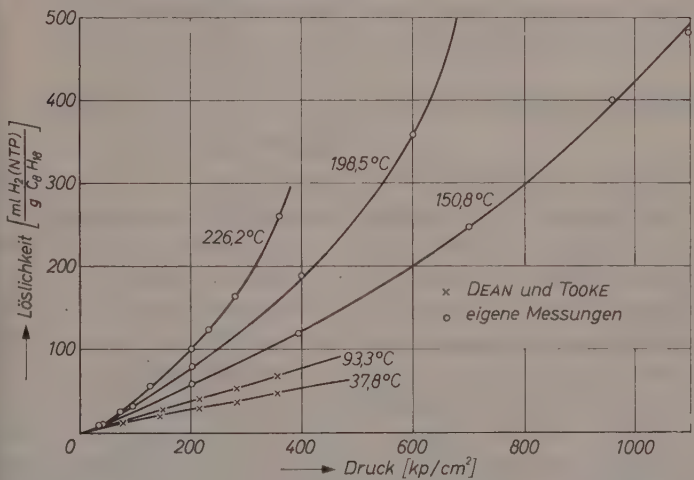


Abb. 7. Löslichkeit von H_2 in 2,2,4-Trimethylpentan als Funktion des Druckes

wurde die Löslichkeit des Wasserstoffs als Funktion von $P \cdot y_1$ aufgetragen und $\frac{P \cdot y_1}{L}$ ermittelt. Hieraus können mit Hilfe der Beziehung

$$k_{id} = \frac{P y_1}{X_1} = \frac{P y_1}{L} \cdot \frac{1000}{a(1 - X_1)}$$

worin

$$a = \frac{\varrho_H \cdot M_L}{M_H}$$

mit ϱ_H = Dichte des Wasserstoffs,
M_L = Molgewicht des Lösungsmittels,
M_H = Molgewicht des Wasserstoffs

bedeutet, die HENRYsche Konstante berechnet werden. Die ermittelten HENRYschen Konstanten und Löslichkeitskoeffizienten $1/k_{id}$ sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

System	°C	K_{id} (Atm)	$1/K_{id}$ (Atm^{-1})
H_2–n-Heptan	151,0	670	$1{,}49 \cdot 10^{-3}$
	198,5	468	$2{,}14 \cdot 10^{-3}$
	225,7	413	$2{,}50 \cdot 10^{-3}$
H_2–Methylcyclohexan	151,0	1025	$0{,}975 \cdot 10^{-3}$
	198,5	714	$1{,}401 \cdot 10^{-3}$
	225,5	627	$1{,}596 \cdot 10^{-3}$
H_2–2,2,4-Trimethylpentan . .	150,8	664	$1{,}505 \cdot 10^{-3}$
	198,5	465	$2{,}15 \cdot 10^{-3}$
	226,2	399	$2{,}50 \cdot 10^{-3}$

Der Logarithmus des Löslichkeitskoeffizienten wurde gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, und aus der Steigung der Kurven nach der VAN T'HOFFschen Gleichung die mittleren Lösungsenthalpien des Wasserstoffs in den untersuchten Kohlenwasserstoffen im Temperaturbereich von 150 bis 225 °C ermittelt. Für n-Heptan wurde 3000 cal/mol, für Methylcyclohexan 3000 cal/mol und für 2,2,4-Trimethylpentan 2980 cal/mol gefunden.

Die Lösungsenthalpien stimmen innerhalb der Fehlergrenzen miteinander überein. Interessant ist ein Vergleich mit den in einer früheren Untersuchung[10] beobachteten Lösungswärmen des Wasserstoffs in aliphatischen Kohlenwasserstoffen des Molgewichtes 250 und 345 von 1730 cal/mol bzw. 1470 cal/mol. Mit wachsender Kettenlänge nimmt demnach die Lösungsenthalpie des Wasserstoffs in aliphatischen Kohlenwasserstoffen ab.

Da für H_2[11] und n-Heptan[12] die P—V—T-Daten und auch die kritischen Daten[13] bekannt sind, wurden für das System H_2–n-Heptan die HENRYschen Konstanten unter Berücksichtigung des realen Verhaltens der Mischung nach einer von KRITCHEVSKI[14] angegebenen Methode berechnet. Aus der Koexistenzgleichung für das Zwei-

[10] S. PETER und M. WEINERT, Z. physik. Chem. Neue Folge **5** (1955) 114.

[11] I. A. BEATTIE and O. C. BRIDGEMAN, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 3933.

[12] L. B. SMITH, I. A. BEATTIE and W. C. KAY, J. Amer. Chem. Soc. **59** (1937) 1587; vgl. auch E. W. COMINGS, High Pressure Technology, New York 1956.

[13] K. A. KOBE and R. E. LYNN, Chem. Reviews **52** (1953) 117.

[14] I. R. KRITCHEVSKI, Acta Physicochim. URSS **6** (1937) 859.

phasengleichgewicht in binären Systemen folgt für verschwindende Werte für y_1 und x_1 die Beziehung

$$\lim_{x_1 \to 0} \frac{y_1}{x_1} = \frac{K}{K'} = \frac{V'_2 - V_2}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial x_1}\right)_{T,\, konz.} + 1$$

mit x_1 = Molenbruch des H_2 in der flüssigen Phase,
y_1 = Molenbruch des H_2 in der Gasphase,
K = HENRYsche Konstante,
K' = Aktivitätskoeffizient des H_2 in der Gasphase,
V'_2 = Molvolumen des reinen Lösungsmittels in der Dampfphase bei Sättigungsdruck,
V_2 = Molvolumen des reinen Lösungsmittels beim Sättigungsdruck (fl. Phase).

Ferner geht die Gleichung für die Fugazität f' eines Gases in einer Gasmischung bei unendlicher Verdünnung der Lösung über in

$$\lim_{y_1 \to 0} RT \ln \frac{f'_1}{y_1} = RT \ln K' = RT \ln P_{02} + \int_0^{P_{02}} (\overline{V}'_1 - V_{id})\, dP$$

mit p_{02} = Sättigungsdruck des reinen Lösungsmittels,
$\overline{V}'_1$ = partielles Molvolumen des gelösten Gases in der Gasphase,
V_{id} = Volumen des idealen Gases.

Nach den obigen Gleichungen wurden die HENRYschen Konstanten für das System H_2-n-Heptan einmal unter Anwendung der BEATTIE-BRIDGMAN-Zustandsgleichung[15], das andere Mal unter Anwendung der Zustandsgleichung von REDLICH und KWONG[16] ermittelt.

Tabelle 3. *System H_2-n-Heptan*

Temperatur	HENRYsche Konstanten nach BEATTIE-BRIDGMAN Atm	nach REDLICH-KWONG Atm	nach idealer Gasgleichung Atm
151,0	665	658	670
198,5	485	449	468
225,7	427	378	400

[15] I. A. BEATTIE and O. C. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **63** (1928) 229.

[16] O. REDLICH and I. N. S. KWONG, Chem. Reviews **44** (1949) 233.

Dazu wurde das Molvolumen des n-Heptan im flüssigen und gasförmigen Zustand den Tabellen von Timmermans[17] entnommen. Das Ergebnis der Berechnungen ist in Tab. 3 wiedergegeben.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Henryschen Konstanten wird für die Lösungsenthalpie des Wasserstoffs in n-Heptan bei 200 °C nach Beattie-Bridgman der Wert $\Delta H = 2650$ cal/mol, nach Redlich und Kwong der Wert $\Delta H = 3080$ cal/mol und nach dem idealen Gasgesetz der Wert $\Delta H = 3000$ cal/mol erhalten.

Diskussion der Ergebnisse

Vergleicht man die Phasendiagramme der drei untersuchten Gemische, so fällt auf, daß sich die Systeme H_2–n-Heptan und H_2–2,2,4-Trimethylpentan im untersuchten Temperatur- und Druckbereich nahezu gleich verhalten, obwohl die Molekulargewichte verschieden sind. Das System H_2–Methylcyclohexan hingegen zeigt gegenüber den beiden anderen Systemen größere Unterschiede.

Die Löslichkeit des Wasserstoffs in n-Heptan und 2,2,4-Trimethylpentan ist annähernd gleich und wesentlich größer als die in Methylcyclohexan. Die größere Dichte des letzteren weist darauf hin, daß seine Packungsdichte größer als die von n-Heptan und 2,2,4-Trimethylpentan ist, die annähernd gleiche Dichte besitzen. Möglicherweise ist die geringere Löslichkeit des Wasserstoffs im Methylcyclohexan durch die im Vergleich zum n-Heptan und 2,2,4-Trimethylpentan höhere Nahordnung bedingt.

Da die molaren Verdampfungswärmen bei n-Heptan, Methylcyclohexan und 2,2,4-Trimethylpentan mit 8735 cal/mol, 8450 cal/mol und 8395 cal/mol in etwa gleich groß sind, dürften die Bedingungen für den Phasenübergang in den drei Kohlenwasserstoffen ähnlich sein, so daß es verständlich ist, daß die Lösungswärme des Wasserstoffs in den untersuchten Kohlenwasserstoffen nahezu gleich ist, obwohl sich die Löslichkeit in Methylcyclohexan von der in den beiden anderen Kohlenwasserstoffen wesentlich unterscheidet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir zu Dank verpflichtet, weil sie die Durchführung der Arbeit durch die Bereitstellung von Mitteln unterstützte.

---

[17] J. Timmermans, Physico-chemical constants of Pure Organic Compounds, New York 1950.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 119—129 (1960)

Zum Mechanismus des Wasserstoff–Deuterium-Austausches an Nickel

Von

G.-M. Schwab und E. Killmann[1]

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Herrn Prof. Dr. R. Suhrmann zum 65. Geburtstag in Freundschaft zugeeignet

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 10. 12. 59)

Es werden Messungen über die Kinetik des Wasserstoff-Deuterium-Austausches an Nickelblech zwischen 100 und 165 °C ausgeführt. Die scheinbare Aktivierungsenergie beträgt 7,5 kcal/Mol. Die Kinetik läßt sich durch eine logarithmische Abnahme des Abstandes vom Gleichgewicht darstellen. Die Anfangsgeschwindigkeit hängt von den Partialdrucken des Wasserstoffs und des Deuteriums in unsymmetrischer Weise ab. Das Ergebnis läßt sich am besten durch einen bimolekularen Austausch zwischen adsorbierten Molekeln (Atompaaren) wiedergeben, in Übereinstimmung mit früheren Vermutungen der Verfasser.

Einleitung

Für die Reaktion

$$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2\,HD$$

werden in der Literatur immer wieder zwei mögliche Mechanismen diskutiert, nämlich der Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus[2] über im Gleichgewicht adsorbierte getrennte Atome:

$$2\,Me + H_2 \rightleftharpoons 2\,MeH$$
$$2\,Me + D_2 \rightleftharpoons 2\,MeD$$
$$MeH + MeD \rightleftharpoons 2\,Me + HD$$

[1] E. Killmann, Dissertation Univ. München 1959.

[2] K. F. Bonhoeffer und A. Farkas, Z. physik. Chem. Abt. B 12 (1931) 231.

und der Eley-Rideal-Mechanismus[3] zwischen chemisorbierten Atomen und freien oder physikalisch adsorbierten Molekeln:

$$H_2 + MeD \rightleftharpoons MeH + HD$$
$$D_2 + MeH \rightleftharpoons MeD + HD.$$

Wir haben nun kürzlich[4] einen dritten Mechanismus diskutiert, bei dem die Wechselwirkung zwischen adsorbierten Molekeln die Geschwindigkeit bestimmen soll und den man daher als Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus bezeichnen könnte:

$$MeH_2 + MeD_2 \rightleftharpoons 2\,MeHD.$$

Es wurde dabei vorausgesetzt, daß die Adsorptionsgleichgewichte eingestellt sind und daß die chemische Umsetzung über einen aus zwei benachbart adsorbierten Molekeln bestehenden Übergangszustand geschwindigkeitsbestimmend ist. Auf Grund einer nach Literaturangaben angenommenen Potentialfläche für adsorbierte Atome und Molekeln und des London-Eyringschen Reaktionsschemas hielten wir diesen Mechanismus für energetisch günstiger als die beiden anderen und schätzten seine (wahre) Aktivierungsenergie zu 0,3 eV = 7 kcal/Mol ab.

Es sollte möglich sein, diese Frage durch eine genaue Untersuchung der Reaktionskinetik des Austausches zu klären. Da die widersprechenden Literaturdaten hierfür nicht ausreichen, wurde die Kinetik deshalb noch einmal experimentell untersucht, und zwar an einem Nickelblech bei Temperaturen zwischen 100 und 165 °C.

Versuchsmethode

Abb. 1 gibt eine Skizze der Meßapparatur. Sie gliedert sich in folgende wesentliche Bestandteile:

Pumpenteil: Quecksilber-Diffusionspumpe *A*, Vorvakuumkolben *B*, Hahn 1, 2, 3, 4.

Mischteil: Quecksilber-Manometer *F* mit Torricelli-Hahn 6, Gaede-Vakuskop *G*, Hahn 4, 5, 7, 8.

Vorratsteil: Kolben *D*, *E*, Kapillarventile c_1, c_2.

Gasbereitungsteil: Elektrolysierzelle N^5, Kapillarventil c_3, Kühlfallen K_3, K_4, Palladiumasbest-Ofen *O*, Hahn 8, 9.

Reaktionsteil: Siehe weiter unten.

---

[3] E. K. Rideal, Proc. Cambridge philos. Soc. **35** (1939) 130; D. D. Eley, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **178** (1941) 452; D. D. Eley and E. K. Rideal, ebenda Ser. A **178** (1941) 429.

[4] G.-M. Schwab und E. Killmann, Bul. Soc. Chim. Belgique **67** (1958) 305.

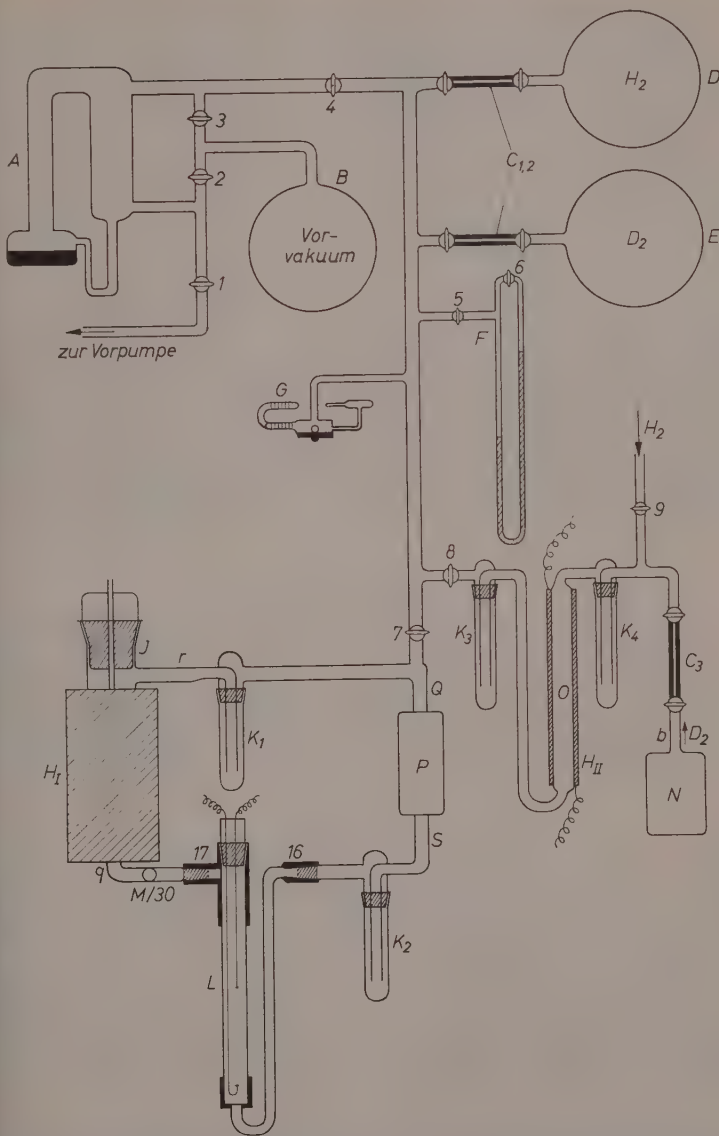


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Messung der Austauschgeschwindigkeit (Erklärung im Text)

Im Reaktionsteil muß die Änderung der Zusammensetzung, d. h. die Zunahme der HD-Konzentration gegenüber der Anfangs-Konzentration $HD = 0$ in Abhängigkeit von der Zeit gemessen werden. Hierzu befindet sich der Katalysator in Form eines zusammengerollten Blechs von 2×5 cm² innerhalb des Ofens H_I, wo seine Temperatur durch ein bei J eingeführtes Thermoelement gemessen wird. Das Gasgemisch tritt bei q in eine Vorwärmespirale ein, überstreicht den Katalysator und zirkuliert über r, Q, P, S, K_2, L ständig, getrieben von der Zirkulationspumpe P eigener Konstruktion[5]. L ist eine Wärmeleitfähigkeitszelle[6], die einen Zweig einer Wheatstoneschen Brücke bildet, deren Vergleichswiderstand eine gleiche Zelle mit der anfänglichen Mischung von H_2 und D_2 bildet. Der Brückenstrom ist so ein direktes Maß des erfolgten Umsatzes, nämlich des entstandenen Partialdruckes an HD. Nach Füllung des Reaktionsteils mit einer im Mischteil vorbereiteten Mischung wurde so bei konstantem, wählbarem Druck und konstantem Volumen die Änderung der Gaszusammensetzung als Funktion der Zeit bestimmt.

Materialien

Der Wasserstoff ist reinstes Gersthofener Gas, das Deuterium wurde durch Elektrolyse von 97% D_2O gewonnen und beide gemäß Abb. 1 gereinigt. Die Nickelkatalysatoren waren reine Nickelbleche von Cochius, die vor den Versuchen 2 Stunden bei 350 °C in Wasserstoff erhitzt wurden und dann reproduzierbare Ergebnisse lieferten.

Ergebnisse

1. Temperatur-Koeffizient

Für die Anfangszusammensetzung $[H_2]_0 = 28$ Torr und $[D_2]_0 = 9$ Torr ergaben sich an einem und demselben Katalysator die Anfangsgeschwindigkeiten A der Tab. 1.

Daraus erhält man bei ausgezeichneter Erfüllung der Arrheniusschen Gleichung eine scheinbare Aktivierungsenergie von $q = 7{,}5$ kcal/Mol, was eine erste Bestätigung der theoretischen Abschätzung bedeutet und auch mit Literaturdaten übereinstimmt.

---

[5] G.-M. Schwab und L. Wandinger, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 929.

[6] G.-M. Schwab und A. Kaiser, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 220.

Tabelle 1. *Anfangsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen* (Torr · min^{-1} · 10)

°C	°K	A	log A
104	377	1,19	0,075
122	395	1,9	0,28
142	415	3,0	0,475
165	438	4,8	0,68

2. Einfluß der Anfangszusammensetzung

Abb. 2 gibt die bei 165 °C zwecks Ermittlung der isothermen Kinetik angestellten Versuche wieder. Abszisse ist die anfängliche Zusammensetzung des H_2—D_2-Gemisches, fortschreitend zu steigendem D_2-Gehalt von rechts nach links. Die Ordinaten A und A' bedeuten Anfangsgeschwindigkeiten bei den angeschriebenen Gesamtdrucken, die Ordinaten B bedeuten die Konstanten der (zunächst empirischen) Gleichung

$$\log \frac{[\overline{HD}] - [HD]}{[\overline{HD}]} = -B\,t, \tag{1}$$

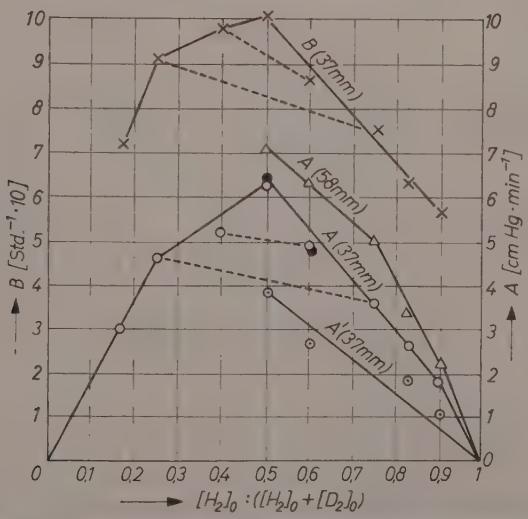


Abb. 2. Anfangsgeschwindigkeiten (A), (A') und Geschwindigkeitskonstanten (B) als Funktion der Zusammensetzung des Wasserstoffs

wo $[\overline{HD}]$ die Gleichgewichtskonzentration, $[HD]$ die zur Zeit t herrschende Konzentration von HD bedeutet. Gleichung (1) ist, wie man leicht zeigt, gleichbedeutend mit

$$\frac{d[HD]}{dt} = 2{,}3\, B\,([\overline{HD}] - [HD]). \tag{2}$$

Ihre Gültigkeit über den ganzen Bereich bedeutet also erste Ordnung — nicht nach einem der Reaktanten, sondern nach dem Abstand vom Gleichgewicht. Die beiden vollen Kreise bei 50 und 60% H_2 beziehen sich auf einen Zusatz von 37 Torr Helium, der ohne Einfluß ist. Es handelt sich also nicht um eine diffusionsbestimmte Reaktion. Die Ordinaten A' beziehen sich auf eine andere Katalysator-Beschickung, die Werte der Tab. 1 übrigens wieder auf eine andere.

Das Bemerkenswerteste an den Ergebnissen ist, daß Wasserstoff und Deuterium durchaus nicht in gleicher Weise auf den Austausch einwirken; sowohl in der Anfangsgeschwindigkeit, wie in der Konstanten der Gleichung (1), (2) ist stets die Reaktionsgeschwindigkeit bei D_2-Überschuß größer als bei gleichem H_2-Überschuß (einige einander entsprechende Punkte sind punktiert miteinander verbunden). Es ist diese Asymmetrie, die bei der Auswahl des Mechanismus von Wert sein wird.

Diskussion

Vorbemerkung

Es sei vorweg bemerkt, daß sich die folgende Diskussion auf die A- bzw. A'-Werte der Abb. 2 stützen wird und nicht auf die B-Werte. Wegen der Unbestimmtheit des Anfangspunktes jedes Versuchs (Einstellung des Temperaturgleichgewichts, Beginn der Zirkulation) ist nämlich der HD-Partialdruck zwar in seiner Veränderlichkeit genau, in seinem absoluten Wert aber nur bis auf einen zeitlich konstanten Fehler bestimmbar. B ist gegen diesen Fehler besonders empfindlich; es läßt sich zeigen, daß ein immer um 3% des Gesamtdruckes zu gering eingesetztes $[HD]$ bereits aus einem Zusammensetzungs-invarianten B ein solches mit einem Maximum der beobachteten Höhe machen würde, während A gegen diesen Fehler praktisch ganz unempfindlich ist. Da nun keiner der diskutierten Mechanismen und überhaupt keiner der vernünftigerweise diskutierbaren etwas anderes als eine monotone Zusammensetzungsfunktion für B liefert, muß angenommen werden, daß ein solcher systematische Anfangsfehler vorgelegen ist.

1. Der Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus

Die Reaktionsfolge:

$$H_2 + 2\,Ni \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\,NiH$$

$$D_2 + 2\,Ni \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} 2\,NiD$$

$$HD + 2\,Ni \underset{k_6}{\overset{k_5}{\rightleftharpoons}} NiH + NiD$$

würde ergeben

$$\frac{d\,[HD]}{dt} = 2\sqrt{\frac{k_1\,k_3}{k_2\,k_4}}\sqrt{[H_2]_0 - \frac{1}{2}\,[HD]}\sqrt{[D_2]_0 - \frac{1}{2}\,[HD]} - k_6\,[HD] \qquad (3)$$

und daraus die Anfangsgeschwindigkeit

$$A = 2\sqrt{\frac{k_1\,k_3}{k_2\,k_4}}\sqrt{[H_2]_0\,[D_2]_0}. \qquad (4)$$

Insoweit nun Gleichung (3) durch die empirische Rekursionsformel (2) ersetzt werden kann, und das ist in unseren Versuchen der Fall, läßt sich aus (4) auch B folgendermaßen berechnen:

$$\frac{d\,[HD]}{dt} = 2{,}3\,B\,[\overline{HD}] - [HD], \qquad (2)$$

daraus

$$A = 2{,}3\,B\,[\overline{HD}]. \qquad (5)$$

Wegen der grob angenäherten Gleichgewichtskonstanten

$$\frac{[\overline{HD}]^2}{[H_2]\cdot[D_2]} = 4 \qquad (6)$$

gilt aber

$$[\overline{HD}] = \frac{[H_{20}]\,[D_2]_0}{[H_2]_0 + [D_2]_0} \qquad (7)$$

und somit:

$$B = A\,\frac{[H_2]_0 + [D_2]_0}{2{,}3\,[H_2]_0\,[D_2]_0} = \frac{2}{2{,}3}\sqrt{\frac{k_1\,k_3}{k_2\,k_4}}\,\frac{[H_2]_0 + [D_2]_0}{\sqrt{[H_2]_0\cdot[D_2]_0}}. \qquad (8)$$

Sowohl Gl. (4) wie Gl. (8) sind aber Ausdrücke, die symmetrisch für $[H_2]_0$ und $[D_2]_0$ sind; sie können daher die Unsymmetrie der Abb. 2 nicht wiedergeben. Auch das zweifellose Vorhandensein eines Isotopen-Effektes in der Form $k_1 \neq k_3$ $\frac{\text{und}}{\text{oder}}$ $k_2 \neq k_4$ ändert daran nichts, da die

Konstanten miteinander multipliziert auftreten. Der Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus entspricht demnach nicht dem experimentellen Ergebnis.

2. Der Eley-Rideal-Mechanismus

Das Reaktionssystem

$$NiH + D_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NiD + HD$$

$$NiD + H_2 \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} NiH + HD$$

ergibt:

$$\frac{d[HD]}{dt} = k_1 [NiH] [D_2] - k_2 [NiD] [HD] + k_3 [NiD] [H_2] - k_4 [NiH] [HD] = -\frac{d}{dt}([H_2] + [D_2]). \tag{9}$$

Nun ist:

$$\frac{d}{dt}([H_2] - [D_2]) = [k_4] [NiH] [HD] - k_3 [NiD] [H_2] - k_4 [NiD] [HD] + k_1 [NiH] [D_2] = 0, \tag{10}$$

und daraus folgt:

$$\frac{d[NiH]}{dt} = \frac{d[NiD]}{dt} = 0. \tag{11}$$

Wir können daher die Konstanten einführen:

$$[NiH] + [NiD] = \Delta \tag{12}$$

und

$$[NiH]/[NiD] = \gamma. \tag{13}$$

Es folgt nach Einsetzen und Eliminierung von γ:

$$[NiH] = \frac{k_3 \Delta [H_2]_0}{k_3 [H_2]_0 + k_1 [D_2]_0} \tag{14}$$

und

$$[NiD] = \frac{k_1 \Delta [D_2]_0}{k_3 [H_2]_0 + k_1 [D_2]_0} \tag{15}$$

und schließlich:

$$\frac{d[HD]}{dt} = \frac{2 k_1 k_3 \Delta [H_2]_0 [D_2]_0}{k_3 [H_2]_0 + k_1 [D_2]_0} - [HD] \cdot \frac{\frac{1}{2} k_1 k_3 \Delta ([H_2]_0 - [D_2]_0) - k_1 k_2 \Delta [D_2]_0 - k_3 k_4 \Delta [H_2]_0}{k_3 [H_2]_0 + k_1 [D_2]_0}. \tag{16}$$

Danach ist die Anfangsgeschwindigkeit

$$A = \frac{2 k_1 k_3 \Delta [H_2]_0 [D_2]_0}{k_3 [H_2]_0 + k_1 [D_2]_0} \tag{17}$$

und daraus

$$B = \frac{\frac{2}{2{,}3} k_1 k_3 \Delta ([H_2]_0 + [D_2]_0)}{k_3 [H_2]_0 + k_1 [D_2]_0}. \tag{18}$$

Nach diesen Annahmen ist tatsächlich die Anfangsgeschwindigkeit A nicht nur maximal für eine bestimmte Anfangszusammensetzung, sondern auch unsymmetrisch in $[H_2]_0$ und $[D_2]_0$, sofern $k_1 \neq k_3$.

Man kann nun aus jedem Paar von Meßpunkten in Abb. 2 das Verhältnis k_3/k_1, also den kinetischen Isotopieeffekt berechnen. Aus 18 Zweier-Kombinationen erhält man einen Mittelwert von $k_3/k_1 = 2{,}1$, jedoch mit einem mittleren Fehler von $\pm 48\,\%$. Dieser Mechanismus ist zwar mit dem Experiment verträglich, gibt es aber nicht besonders gut wieder. Es sei bemerkt, daß dieser Mechanismus mit dem von Geib[7] vorgeschlagenen Kettenmechanismus identisch ist.

3. Der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

Es gelte

$$NiD_2 + NiH_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\, NiHD.$$

Die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeiten sollen so groß sein, daß alle Adsorptionsgleichgewichte eingestellt sind, und daher

$$\frac{d[HD]}{dt} \text{ prop. } \frac{d[NiHD]}{dt}.$$

Wir erhalten

$$\frac{d[HD]}{dt} = 2\, k_1 [NiD_2] [NiH_2] - 2\, k_2 [NiHD]^2. \tag{19}$$

Wegen

$$[NiH_2]_0 - [NiH_2] = [NiD_2]_0 - [NiD_2] = \frac{1}{2} [NiHD] \tag{20}$$

gilt dann

$$\frac{d[HD]}{dt} = 2\, k_1 [NiH_2]_0 [NiD_2]_0 - k_1 ([NiD_2]_0 + [NiH_2]_0) [NiHD] + \frac{1}{2} k_1 [NiHD]^2 - 2\, k_2 [NiHD]^2. \tag{21}$$

---

[7] K. H. Geib, in G.-M. Schwab, Handbuch der Katalyse, Band VI, S. 53 (Wien 1943).

Die letzten beiden Glieder können unter Übertragung des thermodynamischen Gleichgewichts Gl. (6) auf die Adsorptionsschicht gegeneinander gestrichen werden. Wären nun die Adsorptionskoeffizienten der drei Molekelarten einander gleich, z. B. gleich a, so würde folgen:

$$A = 2\, k_1 a^2\, [H_2]_0\, [D_2]_0 \tag{22}$$

und

$$B = \frac{2}{2{,}3}\, k_1 a^2\, ([H_2]_0 + [D_2]_0, \tag{23}$$

also wieder Symmetrie in A. Es muß daher ein Isotopieeffekt eingeführt werden, und zwar, da die Geschwindigkeitskonstante k_1 beide Isotopen gleichmäßig berührt, in das Adsorptionsgleichgewicht. Wir setzen:

$$[NiH_2] + [NiD_2] + [NiHD] = [NiH_2]_0 + [NiD_2]_0 = \Delta, \tag{24}$$

aber nunmehr:

$$\frac{[NiD_2]_0}{[NiH_2]_0} = S\, \frac{[D_2]_0}{[H_2]_0}. \tag{25}$$

Daraus folgt:

$$[NiD_2]_0\, [NiH_2]_0 = S\Delta^2\, \frac{[H_2]_0\, [D_2]_0}{([H_2]_0 + S\, [D_2]_0)^2} \tag{26}$$

und nunmehr

$$A = \frac{2\, k_1\, \Delta^2\, S\, [H_2]_0\, [D_2]_0}{([H_2]_0 + S\, [D_2]_0)^2} \tag{27}$$

und

$$B = \frac{2}{2{,}3}\, \frac{k_1\, S\, \Delta^2\, ([H_2]_0 + [D_2]_0)}{([H_2]_0 + S\, [D_2]_0)^2}. \tag{28}$$

Wieder können jetzt aus Meßwertepaaren für A aus Abb. 2 Werte für S berechnet werden, die Zahl, die angibt, um wieviel die D_2-Adsorption bevorzugt oder benachteiligt ist. Aus 19 Wertepaaren erhielten wir $S = 0{,}75$, dieses Mal mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 19%. Nur der Punkt $A = 6{,}3$ bei $[H_2]_0 = [D_2]_0$ fällt jetzt wesentlich aus der Kurve heraus. Deuterium wird danach etwas schwächer adsorbiert als Wasserstoff und muß deshalb im Überschuß vorhanden sein, um die maximale Geschwindigkeit zu geben.

Schlußfolgerung

Der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus in der hier benutzten Form, d. h. die Wechselwirkung zwischen adsorbierten Molekeln (Atompaaren) entspricht also, von der Fehlerbreite her beurteilt, dem Versuchsmaterial besser als der Eley-Rideal-Mechanismus, während

der BONHOEFFER-FARKAS-Mechanismus ganz ausscheidet. Dieses spricht wieder im Sinne unserer früher erwähnten Abschätzung[4], wonach adsorbierte Wasserstoffmolekeln auf Nickel mit geringerer Aktivierungsenergie in Wechselwirkung treten können, als chemisorbierte Atome. Allgemeiner gesprochen, braucht also die Rolle eines Katalysators nicht darin zu bestehen, daß er unter Elektronenübergang Molekeln in Atome spaltet, sondern schon eine solche Ladungsverschiebung, die zur Molekular-Adsorption unter Dehnung von intramolekularen Bindungen führt, kann unter Umständen eine Reaktion einleiten. Wenn nun eine geeignete elektronische Struktur des Katalysators die erwähnte Ladungsverschiebung begünstigt, werden alle Energiezustände in dem in [4] angegebenen Profil auch bei diesem Mechanismus gesenkt und mit ihnen die Aktivierungsenergie. Auf diesem Weg kann der elektronische Faktor in der heterogenen Katalyse auch bei Vorliegen adiabatischer Aktivierung verstanden werden.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft und dem Fonds Chemie danken wir für Unterstützung dieser Arbeit.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 130—151 (1960)

Kalorische Untersuchungen an Mischungen von Aceton mit Normal-Kohlenwasserstoffen

Von

K. Schäfer und F. J. Rohr

durchgeführt am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Herrn Prof. Dr. R. Suhrmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 22. 12. 59)

Zusammenfassung

Es wurden die Mischungswärmen der Systeme Propan/Aceton, *n*-Butan/Aceton, *n*-Pentan/Aceton und *n*-Hexan/Aceton bei verschiedenen Temperaturen oberhalb des kritischen Entmischungspunktes gemessen. Dazu diente ein Kalorimeter, das die Bestimmung der Mischungswärme von Flüssigkeiten und kondensierten Gasen bei tieferen Temperaturen (bis etwa —100°C) gestattet.

Die Vermischung verläuft bei den untersuchten Systemen endotherm (ΔH = positiv). Die Mischungsenthalpie wird größer mit steigender Temperatur und mit der Anzahl der *C*-Glieder im Normal-Kohlenwasserstoff. Der Anteil der spezifischen Wärme bei der Vermischung, die zusätzliche Mol-Wärme ΔCp, ist dementsprechend positiv, sie nimmt ab mit steigender Temperatur.

Die gemessenen Mischungsenthalpien konnten mit Hilfe des Ansatzes von Redlich und Kister mathematisch dargestellt und auf thermodynamische Konsistenz geprüft werden. Aus ihrer Temperaturabhängigkeit wurde die zusätzliche Molwärme errechnet. Die Darstellung nach Redlich und Kister ermöglichte ferner einen Vergleich der kalorisch bestimmten Mischungsenthalpie mit der, welche sich aus den Aktivitätskoeffizienten ergibt. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Schließlich wurde versucht, die Mischungsenthalpie aus den Virialkoeffizienten zu errechnen.

Einleitung

Beim Vermischen von Flüssigkeiten, die chemisch nicht miteinander reagieren, treten im allgemeinen verschiedene Effekte bezüglich des Volumens, der Enthalpie, der Molwärme usw. auf. Sie haben ihre Ursache in der zwischenmolekularen Wechselwirkung ungleicher

Teilchen, die sich beim Vermischen einander nahekommen. Die makroskopisch in Erscheinung tretenden Mischungseffekte und die zwischenmolekularen Kräfte beim Vermischen stehen miteinander im engsten Zusammenhang. Die allgemeine theoretische Behandlung flüssiger Mischsysteme gestaltet sich allerdings recht schwierig, so daß man hier mehr als sonst auf experimentelle Daten angewiesen ist. Zu diesen gehört neben der Bestimmung von Dampfdruckgleichgewichten (Aktivitätskoeffizienten), Volumeffekten, Molwärmen und Virialkoeffizienten auch die Messung von Mischungswärmen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die gleichzeitig von W. Rall[1] und K. Bernstorff[2] durchgeführten Untersuchungen an Mischungen von Aceton mit Normal-Kohlenwasserstoffen durch Messung der Mischungswärme zu ergänzen. Die von W. Rall gemessenen Aktivitätskoeffizienten und Volumeffekte sowie die Untersuchungen von K. Bernstorff über Mischungslücken sollten zusammen mit den kalorischen Daten ein möglichst vollständiges Bild des thermodynamischen Verhaltens eines aus einer polaren und einer unpolaren Komponenten bestehenden Mischsystems gewähren. Experimentell ergab sich die Aufgabe, ein Meßverfahren zu entwickeln, das die Bestimmung der Mischungswärme von Flüssigkeiten und kondensierten Gasen bei Temperaturen unterhalb 0 °C gestattet.

Apparatur

Zur Bestimmung der Mischungswärme wurde ein Mischungskalorimeter konstruiert, das für einen größeren Temperaturbereich verwendbar ist und sich für Messungen bis etwa —100 °C eignet. Die Vermischung erfolgt durch Zertrümmerung einer Glaskugel, welche die eine Komponente enthält. Das Kalorimeter ist druckdicht und gestattet die Untersuchung kondensierter Gase, also solcher Substanzen, die bei Zimmertemperatur gasförmig sind.

Bau und Handhabung des Kalorimeters gehen aus Abb. 1 hervor. Das Prinzip ist das eines Vakuumkalorimeters, bestehend aus einem äußeren und einem inneren Behälter. Der innere Behälter, in dem sich die beiden Mischungspartner befinden, ist aus Kupfer (Wandstärke 0,5 mm, Höhe 4,5 cm, Durchmesser 5 cm). Der am Gefäßrand

[1] W. Rall, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62** (1958) 1090 und **63** (1959).

[2] K. Bernstorff, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62** (1958) 1093.

angelötete Messingflansch *Fl* besitzt eine Nute *N*, in die ein Silikondichtungsring eingelegt wird. Eine mit Paraffinöl auszugießende Rinne *Ri* gewährleistet das Dichtbleiben bei tiefen Temperaturen. Der Deckel, der auf den Kupfertopf angeschraubt wird, besteht aus Messing. An seiner Unterseite ist das Platinwiderstandsthermometer *Th* und der Heizer *H* angebracht. Der auf dem Deckel angelötete Federungskörper *f* dient zur Zertrümmerung der Glaskugel. Zwei Messingstäbe *St*, auf welchen eine um die Achse *A* drehbare Brücke *Br* ruht, verhindern eine vorzeitige Stauchung von *f* infolge Unterdruck. Erst wenn man durch Drehen der Brücke die Sicherung löst, ist ein Zusammendrücken der Federungskörper und damit die Zertrümmerung der Glaskugel möglich (Abb. 1).

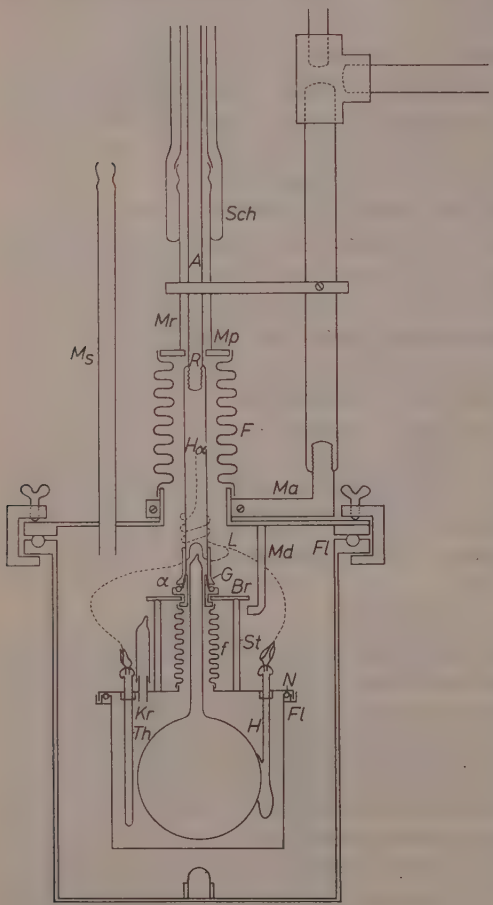


Abb. 1. Mischungskalorimeter zur Bestimmung der Mischungswärme von Flüssigkeiten und kondensierten Gasen bei Temperaturen unterhalb Zimmertemperatur

Das innere Gefäß hängt an einem Hartgummistab *Ha*; beide sind über ein Gewinde *G* mit Silicondichtung miteinander verschraubt. Durch den Deckel führt ein Kupferrohr *Kr* zum Einfüllen bzw. Einkondensieren des einen Mischungspartners

Der andere wird — sofern er bei Zimmertemperatur gasförmig ist — durch das Ansatzrohr, das aus dem Federungskörper herausragt und an der Austrittsstelle mit Araldit befestigt und abgedichtet ist, in die Glaskugel einkondensiert. Bei Zimmertemperatur flüssige Substanzen werden direkt in die Glaskugel eingewogen.

Der äußere Behälter ist aus Messing gearbeitet (Wandstärke 1,5 mm, Höhe 10,5 cm, Durchmesser 8 cm). Am oberen Rand befindet sich wie beim kleinen Gefäß ein Flansch *Fl* mit Silicondichtung und Rinne. Zur Befestigung des Deckels dienen 6 Halteklammern. Durch den Federungskörper *F*, der beim Zertrümmern der Glaskugel gestaucht wird, führt der Hartgummistab und das daran angesetzte Messingrohr *R*. An die Messingplatte *Mp* ist ein kurzes Rohr *Mr* angelötet, das in einen 12 cm langen Vakuumschlauch *Sch* mündet. Der Vakuumschlauch dichtet einmal das Kalorimeter nach außen hin ab, zum anderen macht er die Drehbewegungen mit, die zum Durchmischen der Flüssigkeit nötig sind. Durch den Deckel des äußeren Gefäßes führt ein Messingrohr zur Evakuierung.

Ein rascher Temperaturausgleich und eine gute Durchmischung der Substanzen wird durch eine Drehbewegung des kleinen Gefäßes um etwa 90° erreicht. Dazu dient ein Motor mit Exzentergetriebe, das über eine Kupplung mit der Kalorimeterachse verbunden ist.

Zum Einkondensieren der Mischungspartner werden die beiden Glasansatzrohre, die aus dem Deckel des kleinen Kalorimetergefäßes herausragen und an einer Stelle zu einer Kapillare ausgezogen sind, über einen kurzen Vakuumschlauch mit der Glasapparatur verbunden. Die Trennung von Kalorimeter und Glasapparatur nach der Kondensation erfolgt durch Abschmelzen der Kapillaren.

Bei Zimmertemperatur flüssige Stoffe werden direkt in die Glaskugel eingewogen. In diesem Falle ist in den kleinen Federungskörper an Stelle des Kugelansatzrohres ein Zertrümmerungsbolzen einzubauen.

Die Zertrümmerung einer Kugel geschieht folgendermaßen: Nach Lösen der Kupplung, die den Motor bzw. das Getriebe mit der Kalorimeterachse verbindet, drückt man letztere soweit nach unten, bis das kleine Kalorimetergefäß auf dem Hartgummistutzen am Boden des großen Behälters aufsitzt. Beim Drehen der Achse nach rechts bzw. links stößt die Sicherungsbrücke *Br* an den Messingdorn *Md* und wird bei weiterem Drehen schließlich von ihren Stützen abgehoben. Sobald jetzt die Achse weiter nach unten gedrückt wird, erfährt mit dem

großen auch der kleine Federungskörper eine Stauchung. Dabei wir die Glaskugel so fest gegen den Kalorimeterboden gedrückt, bzw. vor niederstoßenden Zertrümmerungsbolzen so schwer getroffen, daß si zerplatzt.

Elektrische Meßanordnung

Zur Temperaturmessung wird ein Platinwiderstandsthermomete (100 Ohm bei 0 °C) benutzt, das ebenso wie der Heizer (25 Ohm Kon stantandraht) an der Unterseite des Kalorimeterdeckels befestigt ist Die elektrische Meßanordnung dient der Ermittlung der Temperatu und der Heizenergie bei der Eichung des Kalorimeters. Die Tem peratur, d. h. der Widerstand des Widerstandsthermometers, wir mittels einer fünfdekadischen Wheatston-Brücke gemessen, der ei empfindliches Lichtmarkengalvanometer als Nullinstrument an geschlossen ist. Die Ermittlung der Heizleistung erfolgt durch Mes sungen von Strom und Spannung. Dazu werden AEG-Instrument der Klasse 0,1 verwendet, von denen das eine als Volt-, das andere al Amperemeter geschaltet ist.

Zur Messung der Heizzeit findet eine Stoppuhr Verwendung, di durch einen Elektromagneten mit der Heizung ein- und ausgeschalte wird. Alle während einer Messung nötigen Schaltungen werden durch fortlaufendes Rechtsdrehen eines Spezialschalters erledigt.

Glasapparatur

Zur Reinigung, Massenbestimmung und Kondensation der be Zimmertemperatur gasförmigen Mischungspartner wird eine Glas apparatur der üblichen Art benutzt, bestehend aus Pumpaggregat Glasvorratsbehältern zum Aufbewahren der Versuchsgase, Ausfrier taschen zum Umkondensieren, Gaseinlaßventil und Quecksilber manometer sowie zwei Anschlüssen für das Kalorimeter zum Ein kondensieren der Gase.

Das Kältebad

Für Messungen bei Temperaturen unterhalb 0 °C wird ein Gemisch aus Methanol und Trockeneis verwendet. Durch Zugabe bestimmter Mengen Trockeneis läßt sich jede Temperatur zwischen 0 °C und —78 °C einstellen. Damit das Bad seine Temperatur während der Messung (Dauer etwa $^1/_2$ Stunde) nur wenig ändert, muß es eine entsprechend hohe Wärmekapazität besitzen. Es zeigt sich, daß ein

Kältebad von 15 l in einem entsprechend großen Dewargefäß den Anforderungen genügt. Untersuchungen oberhalb 0 °C werden mit einem Thermostaten der üblichen Art ausgeführt.

Reinigung der Versuchssubstanzen

Die flüssigen Stoffe Aceton, *n*-Hexan (von Merck) und *n*-Pentan (von Phillips-Comp., USA) wurden gut getrocknet und in einer Rektifizierkolonne von über 50 theoretischen Böden rektifiziert. Die Trocknung des *n*-Hexan und *n*-Pentan erfolgte mit Natrium, die des Aceton durch einstündiges Kochen mit Aluminiumspänen, etwas Quecksilber-II-chlorid und Jod am Rückflußkühler.

Die bei Zimmertemperatur gasförmigen Stoffe Propan und *n*-Butan wurden durch fraktionierte Kondensation in der Glasapparatur gereinigt. Das von BP gelieferte *n*-Butan hatte ohne vorherige Behandlung einen Reinheitsgrad von 99,7 %.

Durchführung einer Messung

Die flüssigen Mischungspartner werden direkt in die Kugel bzw. in das Kalorimetergefäß eingewogen. Dagegen müssen bei Zimmertemperatur gasförmige Substanzen (Propan und *n*-Butan) aus der Glasapparatur in die Kugel bzw. in das Kalorimetergefäß einkondensiert und ihre Massen gasvolumetrisch bestimmt werden. Messung der Temperatur und des Druckes vor und nach der Kondensation liefert zusammen mit dem bekannten Volumen die eingefüllte Molzahl des betreffenden Gases.

Nach dem Einfüllen bzw. Einkondensieren der Versuchsubstanzen wird das Kalorimeter in das Kältebad gebracht und nach Erreichen der gewünschten Temperatur der äußere Behälter evakuiert.

Zur Aufnahme des Temperaturverlaufs wird der Widerstand des *Pt*-Widerstandsthermometers jede halbe Minute abgelesen. Dauer der Vorperiode ungefähr 10 Minuten. Alsdann erfolgt die Zertrümmerung der Kugel auf die erwähnte Weise.

Da die Vermischung wegen der guten Rührung und der Dampfdruckunterschiede der Mischungspartner momentan verläuft, erhält man innerhalb des Temperatursprungs — bei den untersuchten Systemen ist es stets eine Abkühlung — nur einen oder zwei Meßpunkte. Die Nachperiode wird 5 bis 10 Minuten lang verfolgt und dann die Eichung durch Aufheizen vorgenommen. Die Nachperiode der Vermischung ist gleichzeitig Vorperiode der Eichung.

Während des Aufheizens werden Stromstärke und Spannung abgelesen und der Temperaturanstieg registriert. Die Heizdauer ist von derselben Größe wie die Zeit der Vermischung. Wenn die Temperatur von der Vermischung ungefähr erreicht ist, wird die Heizung abgeschaltet und die Heizzeit an der Stoppuhr abgelesen. Zur Aufnahme der Nachperiode verfolgt man den Temperaturverlauf noch etwa 10 Minuten.

Auswertung einer Messung

Als Beispiel werde die Messung der Mischungswärme von n-Butan mit Aceton bei einem Molenbruch $\gamma_{Ac} = 0{,}223$ und einer Temperatur $T = 233{,}2\,°\mathrm{K}$ ($-40\,°\mathrm{C}$) gewählt.

In die Glaskugel eingewogene Menge Aceton: 5,337 g.

$$\text{Molzahl}\, n_{Ac} = \frac{m_{Ac}}{M_{Ac}} = \frac{5{,}337}{58{,}08} = 0{,}092.$$

In das Kalorimetergefäß einkondensierte Menge n-Butan:
Volumen der Vorratskolben $v = 23\,600\ \mathrm{cm}^3$, Temperatur des Gases $T = 295{,}2\,°\mathrm{K}$, Druck p_A vor der Kondensation $p_A = 354{,}3$ mm Hg, Druck p_E nach der Konsendation $p_E = 109{,}4$ mm Hg.

Die Molzahl des n-Butans folgt aus dem Gasgesetz unter Verwendung des zweiten Virialkoeffizienten B:

$$pV = n(RT + Bp). \qquad (1)$$

R ergibt sich dabei zu 62365 Torr cm³/Grad Mol, wenn p in mm Hg und V und B in cm³ angegeben werden. Der Virialkoeffizient des n-Butans wurde auf Grund eigener grober Messungen zu rund $-700\ \mathrm{cm}^3/\mathrm{Mol}$ bei 20 °C ermittelt.

Die Molzahl des in das Kalorimeter einkondensierten Gases errechnet sich aus der Differenz $n_A - n_E$ des im Vorratskolben befindlichen Gases vor und nach der Kondensation.

$$n_{But} = n_A - n_E = \frac{p_A v}{RT + Bp_A} - \frac{p_E v}{RT + Bp_E} = 0{,}460 - 0{,}141 = 0{,}319.$$

Für den Molenbruch γ_{Ac} der Mischungspartner Aceton und n-Butan folgt dann:

$$\gamma_{Ac} = \frac{n_{Ac} + n_{But}}{n_{Ac}} = \frac{0{,}092}{0{,}412} = 0{,}223.$$

Die Mischungswärme Q_M erhält man aus den Daten der Eichung und der Temperatur-Zeitkurve.

Heizleistung und Heizzeit bei der Eichung:
Stromstärke $I = 0{,}454$ Amp, Spannung $U = 11{,}38$ Volt, Heizzeit $t = 70{,}8$ Sekunden.

Die Temperatur-Zeitkurve dient zur Eliminierung des Wärmeaustausches mit der Umgebung. Sie liefert für den Temperatureffekt ΔT_M der Vermischung und ΔT_H der Heizung:

$$\Delta T_M = -3{,}338\,^\circ\mathrm{C},$$

$$\Delta T_H = 3{,}242\,^\circ\mathrm{C}.$$

Für den Fall, daß der Heizeffekt den Mischeffekt (Abkühlung) ungefähr kompensiert, gilt für die Mischungswärme:

$$Q_M{}^* = \frac{Q_H \cdot T_M}{\Delta T_H},$$

wobei Q_H die bei der Eichung zugeführte Heizenergie bedeutet und sich aus dem Heizstrom I, der Heizspannung U und der Heizzeit t errechnet.

$$Q_H = U I t \text{ (Wattsekunden)} = 0{,}239\, U I t \text{ (cal)}. \tag{2}$$

Die Mischungswärme pro Mol-Mischung Q_M oder die molare Mischungsenthalpie $\Delta H = -Q_M$ folgt aus $Q_M{}^*$ durch Division mit $(n_{Ac} + n_{But})$.

$$\Delta H = -Q_M = -\frac{Q_M}{n_{Ac} + n_{But}} = \frac{0{,}239\, U I t \Delta T_M}{(n_{Ac} + n_{But})\Delta T_H}$$

$$= \frac{0{,}239 \cdot 11{,}38 \cdot 0{,}454 \cdot 70{,}8 \cdot 3{,}338}{0{,}412 \quad 3{,}242} = 218{,}8 \text{ cal/Mol}. \tag{3}$$

Fehlerabschätzung

Die Zuverlässigkeit des Meßverfahrens wurde am System Aceton/Methanol geprüft. Die Meßergebnisse stimmen gut mit den von Hirobe[3] angegebenen Werten überein. Die Abweichungen sind alle kleiner als 2%. Die Fehlerrechnung nach dem Gaussschen Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt als relativen Fehler einer Einzelmessung:

für die Mischungswärme $\frac{\Delta Q_M}{Q_M} \approx \pm 2{,}0\%$

und für den Molenbruch $\frac{\Delta \gamma_A}{\gamma_A} \approx \pm 0{,}8\%$.

[3] Hirobe, Physikalisch-Chemisches Taschenbuch, S. 1228.

Sind beide Mischungspartner A und B bei Zimmertemperatur flüssig, so beträgt der Fehler des Molenbruchs höchstens 0,2%. Die folgenden graphischen Darstellungen ΔH (γ_A) sind mit einem geringeren Fehler als dem errechneten behaftet, da durch die Meßserie eine weitere Mittelung stattfindet.

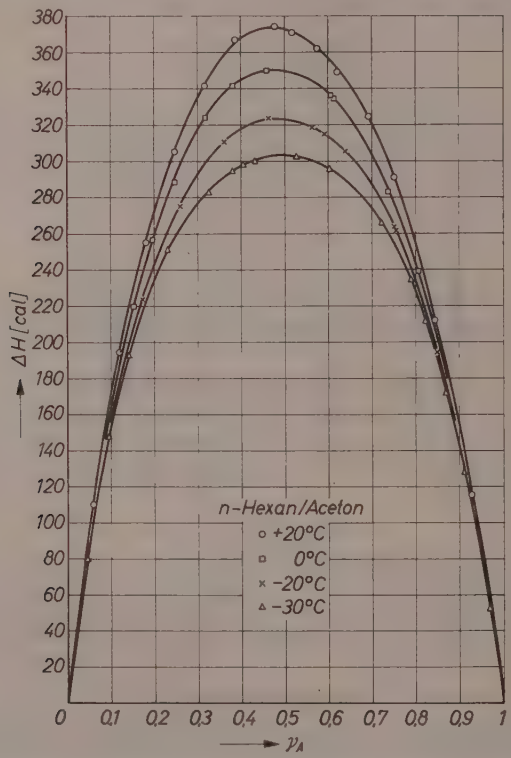


Abb. 2. Molare Mischungsenthalpie ΔH des Systems n-Hexan/Aceton bei +20°C, 0°C, −20°C und −30°C

Ergebnisse

Es wurden die molaren Mischungsenthalpien der Systeme Propan/Aceton, n-Butan/Aceton, n-Pentan/Aceton und n-Hexan/Aceton in Abhängigkeit vom Molenbruch γ_{Aceton} bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Als Meßtemperatur ist die Temperatur unmittelbar vor der Vermischung zu verstehen. Sie ergab sich aus dem Widerstand der

Pt-Widerstandsthermometers, das durch Vergleich mit einem Kohlendioxyd-Dampfdruckthermometer absolut geeicht worden war.

Die folgenden graphischen Darstellungen Abb. 2 bis 4 enthalten die gemessenen Mischungsenthalpien ΔH als Funktion des Molenbruchs γ_A bei verschiedenen Temperaturen. Das System Propan/Aceton konnte nur bei einer Temperatur untersucht werden (−50 °C).

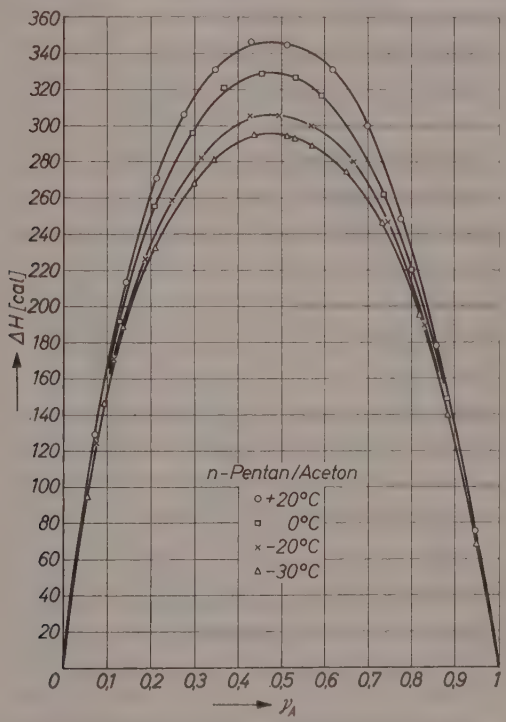


Abb. 3. Molare Mischungsenthalpie ΔH des Systems *n*-Pentan/Aceton bei +20 °C, 0 °C, −20 °C und −30 °C

Der Meßbereich ist hier stark eingeschränkt wegen des Siedepunktes des Propans einerseits (−45 °C) und des kritischen Entmischungspunktes von Propan/Aceton (bei etwa −50 °C)[2] andererseits. Man sieht auch an der Gestalt des Maximums (Abb. 4), daß in der Nähe von $\gamma_A = 0{,}5$ bereits eine geringe Entmischung stattgefunden hat. Propan/Aceton soll darum bei den später folgenden Betrachtungen nicht weiter berücksichtigt werden.

Aus den Darstellungen $\Delta H(\gamma_A)$ Abb. 2 bis 4 geht hervor, daß die Mischungsenthalpie innerhalb desselben Systems mit steigender Temperatur zunimmt, die zusätzliche Molwärme ($\Delta C_p = d[\Delta H]/dT$) also positiv ist. Bei gleicher Temperatur besitzt n-Hexan/Aceton die größte, n-Butan/Aceton die kleinste Mischungsenthalpie. Der Unterschied ist allerdings nicht sehr groß.

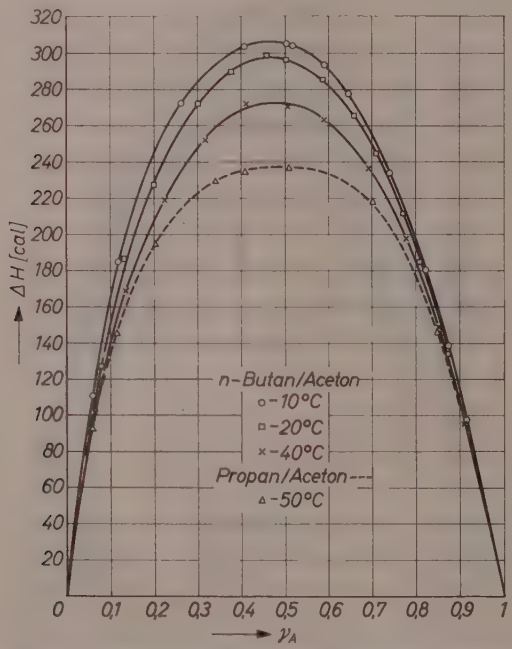


Abb. 4. Molare Mischungsenthalpie ΔH des Systems n-Butan/Aceton bei —10 °C, —20 °C und —40 °C und des Systems Propan/Aceton bei —50 °C

Diese experimentellen Befunde lassen sich qualitativ etwa so deuten: Die aus der Verschiebung der C—O-Raman-Linie des Acetons in Mischungen mit Kohlenwasserstoffen gemachte Annahme, daß in solchen Mischungen in der Umgebung einer Acetonmolekel mehr andere Acetonmoleküle sich befinden, als dem Molenbruch entspricht (K. Schäfer und H. Wolff[4,5]), wird durch die gemessenen negativen Mischungswärmen bestätigt.

[4] H. Wolff, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 965.

[5] K. Schäfer und H. Wolff, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 38.

Die Enthalpie der Mischung wird dadurch vergrößert, daß sich die unpolaren Kohlenwasserstoffmoleküle zwischen die polaren Acetonmoleküle drängen und deren Wechselwirkungspotential stören.

Die rein statistische Verteilung der Aceton- und Kohlenwasserstoffmoleküle entsprechend ihrem Molenbruch kommt bei niedrigen Temperaturen wegen der geringen thermischen Energie der Teilchen und der energetisch bevorzugten Nachbarschaft gleicher Moleküle nicht zustande. Statt einer völlig gleichmäßigen Verteilung aller Moleküle liegt eine Art Nahordnung in dem Sinne vor, daß sich in der Umgebung einer Molekel mehr solche der gleichen Sorte befinden, als dem Molenbruch entsprechen würde. Dieser mehr geordnete Zustand wird mit steigender Temperatur allmählich aufgehoben, was bedeutet, daß die Mischungsenthalpie mit der Temperatur anwächst. Sie erreicht ihren Grenzwert, wenn die Moleküle gleichmäßig und dem Molenbruch entsprechend untereinander verteilt sind, d. h. wenn die thermische Energie aller Teilchen groß genug ist, den zwischen zwei artfremden Molekülen bestehenden Potentialunterschied zu überwinden.

Der wenn auch geringe Unterschied der Mischungsenthalpie bei den verschiedenen Systemen folgt aus der Größe und Masse der Kohlenwasserstoffmoleküle. *n*-Hexan wird wegen seiner Größe und Masse die polaren Acetonmoleküle etwas mehr auseinanderdrängen, ihr Wechselwirkungspotential also mehr stören, als etwa *n*-Pentan oder *n*-Butan. Dies erklärt, weshalb bei gleicher Temperatur ΔH von *n*-Hexan zum *n*-Butan hin abnimmt.

Aussagen über die ungefähre Größe der Wechselwirkungsenergie zwischen einer Aceton- und einer Kohlenwasserstoffmolekel sowie über die Zahl ihrer nächsten Nachbarn können aus den integralen Lösungswärmen gemacht werden.

Folgerungen aus den Meßergebnissen

Integrale Lösungswärme

Die integrale Lösungswärme, die man bei Zugabe von n_A Molen Aceton (A) zu einem Mol Kohlenwasserstoff (B) erhält, ist gegeben durch

$$({}^iW_L)_A = -\frac{\Delta H \gamma_A}{\gamma_B} = -\frac{\Delta H \gamma_A}{\frac{1}{n_A + 1}} = -(n_A + 1)\,\Delta H \gamma_A. \qquad (4)$$

$\Delta H \gamma_A$ ist die Mischungsenthalpie beim Molenbruch $\gamma_A = n_A/n_A + 1$. Entsprechendes gilt für $({}^iW_L)_B$, wobei $({}^iW_L)_B = 1/n_A \cdot ({}^iW_L)_A$.

Tab. 1 enthält die integralen Lösungswärmen als Funktion von γ_A bzw. n_A bei verschiedenen Temperaturen. Durch Extrapolation auf $\gamma_A = 1$ $\gamma_B = 0$ bzw. $\gamma_A = 0$ ($\gamma_A = 1$) findet man die integralen Lösungswärmen bei unendlicher Verdünnung ${}^iW_{L\infty}$: sie sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Tabelle 1. *Integrale Lösungswärme von n-Hexan, n-Pentan und n-Butan in Aceton bei verschiedenen Temperaturen*

n_A	$\gamma_A = \frac{n_A}{n_A + 1}$	n-Hexan Aceton $-({}^iW_L)_A$		n-Pentan Aceton $-({}^iW_L)_A$		n-Butan/Aceton $-({}^iW_L)_A$ [cal/Mol	
		−20°C	−20°C	+20°C	−20°C	−20°C	−40°C
0,02	0,0196	44	41	43	41	39	38
0,05	0,0476	98	93	96	92	88	85
0,1	0,0909	172	160	171	159	153	146
0,25	0,2	340	304	329	292	286	261
0,5	0,3333	524	455	491	431	423	386
1	0,5	744	645	695	612	593	544
2	0,6667	1001	891	942	839	786	734
4	0,8	1250	1155	1145	1053	955	915
10	0,9091	1490	1420	1325	1267	1094	1060
20	0,9524	1640	1545	1415	1365	1145	1120
50	0,9804	1750	1660	1490	1435	1173	1150

Tabelle 2. *Grenzwerte der integralen Lösungswärme von n-Hexan Aceton, n-Pentan Aceton und n-Butan Aceton bei unendlicher Verdünnung mit Aceton* $({}^iW_L)_A$ *bzw. Normalkohlenwasserstoff* $({}^iW_L)_B$

Mischsystem	Temp. °C	$-({}^iW_L)_{A\infty}$	$-({}^iW_L)_{B\infty}$	[cal/Mol]
n-Hexan Aceton	−20°	1770	2240	
	−20°	1710	2150	
n-Pentan/Aceton	+20°	1540	2220	
	−20°	1490	2090	
n-Butan Aceton	−10°	1245	2100	
	−20°	1210	2050	
	−40°	1185	2000	

Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelösten Molekeln

Nach einer von H. Wolff und K. Schäfer[4,5,6] hergeleiteten Beziehung läßt sich die Energie V, die beim Einbau einer Kohlenwasser

[6] H. Wolff, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57 (1953) 41

stoffmolekel in unmittelbarer Nachbarschaft einer Acetonmolekel frei wird, wie folgt aus der integralen Lösungswärme berechnen:

$$V = -\frac{1}{2} RT \cdot \ln\left\{1 + \frac{1-\gamma}{\gamma}\left(\frac{W_\infty}{W_\gamma}\right)^2 - \frac{1}{\gamma}\left(\frac{W_\infty}{W_\gamma}\right)\right\}. \tag{5}$$

Die Wechselwirkungs- oder „Bindungsenergie" V zwischen Kohlenwasserstoff- und Acetonmolekeln in der Mischung ist in Tab. 3 als Funktion von γ_A wiedergegeben. Extrapoliert man auf $\gamma_A \to 0$, so findet man für alle Systeme im untersuchten Temperaturbereich praktisch denselben V-Wert. Er liegt zwischen —310 und —320 cal/Mol. Es wäre dies nach Definition von V die Wechselwirkungs- oder Bindungsenergie zwischen einer Kohlenwasserstoff- und einer Acetonmolekel für den Fall, daß letztere ausschließlich von Kohlenwasserstoffmolekülen umgeben ist (unendliche Verdünnung). Zwischen der integralen Lösungswärme ${}^iW_{L\infty}$ und $V\gamma_{A\to 0}$ bei unendlicher Verdünnung gilt dann die Beziehung:

$${}^iW_{L\infty} = \frac{Z}{2} V\gamma_{A\to 0}, \tag{6}$$

wobei Z die Zahl der Kohlenwasserstoffmoleküle in unmittelbarer Nähe einer Acetonmolekel bedeutet. Mit $V\gamma_{A\to 9} = -315$ cal und $({}^iW_L)_{\infty B}$ aus Tab. 2 errechnen sich für die 3 Systeme im untersuchten

Tabelle 3. *Wechselwirkungsenergie V zwischen Aceton- und Kohlenwasserstoffmolekeln als Funktion des Molenbruchs Aceton*

γ_A	*n*-Hexan/Aceton $-V$		*n*-Pentan/Aceton $-V$		*n*-Butan/Aceton $-V$		[cal/Mol]
	+ 20°C	−20°C	+ 20°C	− 20°C	− 20°C	− 40°C	
0,1	346	350	364	355	358	357	
0,2	365	387	398	396	401	417	
0,3	377	403	429	423	427	433	
0,4	383	414	439	437	440	441	
0,5	399	425	454	448	453	453	
0,6	416	427	467	452	469	463	
0,7	427	428	480	464	493	473	
0,8	453	440	524	499	548	520	
0,9	573	519	655	608	673	617	

Temperaturbereich Z-Werte zwischen 13 und 14. Wenn man die Zahl der Nachbarn in erster Sphäre wie üblich mit 11 bis 12 veranschlagt und für die Wirkung der übrigen Nachbarn etwa 20% von der der ersten einsetzt, so erscheint dieses Ergebnis vernünftig.

Darstellungen der gemessenen Mischungsenthalpien nach REDLICH und KISTER

Tabelle 4. *Parameter zur Darstellung der Mischungsenthalpie H von n-Hexan/Aceton, n-Pentan/Aceton und n-Butan/Aceton nach* REDLICH *und* KISTER *für verschiedene Meßtemperaturen*

System	Temp. °C	a	b	c	[cal/Mol]
n-Hexan/Aceton	+20°	1488	−146	397	
	0°	1398	−123	460	
	−20°	1290	− 87	547	
	−30°	1212	− 72	632	
n-Pentan/Aceton	+20°	1390	−139	445	
	0°	1318	−131	388	
	−20°	1224	− 83	454	
	−30°	1182	− 75	468	
n-Butan/Aceton	−10°	1224	−224	386	
	−20°	1187	−160	330	
	−40°	1088	−107	356	

Die gemessenen Mischungsenthalpien lassen sich nach REDLICH und KISTER[7] darstellen, wenn man für die freie Zusatzenthalpie $\bar{G}^E$ eines binären Systems folgende Potenzreihe im Molenbruch x ($x = \gamma_{Ac}$) ansetzt:

$$\bar{G}^E = x(1-x)\,[A + B(2x-1) + C(2x-1)^2 + \ldots] \qquad (7)$$

und wegen

$$\bar{H}^E = \bar{G}^E + TS^E,\ \bar{S}^E = -\left(\frac{\delta \bar{G}^E}{\delta T}\right)_{p,x}$$

für die molare Zusatzenthalpie oder Mischungswärme:

$$\begin{aligned}\bar{H}^E &= \Delta\bar{H} = -Q : H^E \\ &= x(1-x)\,[a + b\,(2x-1) + C(2x-1)^2 + \ldots], \qquad (8)\end{aligned}$$

wenn $a \equiv A - A'T$, $b \equiv B - B'T$, $c \equiv C - C'T$ und $A' = \left(\frac{\delta A}{\delta T}\right)$ usw. gesetzt wird. A, B, C, a, b, c sind empirische Parameter, die von der Temperatur T und vom Druck p abhängen. $x = x_1$ sei der Molenbruch der Komponente 1 (Aceton) und $1 - x = x_2$ der der Komponente 2 (Kohlenwasserstoff).

[7] O. REDLICH and A. T. KISTER, Ind. Engng. Chem. **40** (1948) 345.

Differentiation nach $x_1 = x$ bzw. $x_2 = 1 - x$ liefert die partielle molare Mischungsenthalpie.

$$H_1^E = (1-x)^2\,[a + b\,(4\,x - 1) + C\,(2\,x - 1)\,(6\,x - 1) + \ldots]$$
$$H_2^E = x^2\,[a + b\,(4\,x - 3) + C\,(2\,x - 1)\,(6\,x - 5) + \ldots]. \qquad (9)$$

Differenziert man nach der Temperatur, so erhält man die zusätzliche Molwärme der Mischung bei konstantem Druck:

$$\overline{C}_p^E = \left(\frac{\delta \overline{H}^E}{\delta\, T}\right)_{p,x} = x(1-x)\,[a' + b'\,(2\,x - 1) + C'(2\,x - 1)^2] \qquad (10)$$

wobei $a' = \frac{\delta a}{\delta\, T}$ usw.

Da der Verlauf von $\Delta H\,(\gamma_A)$ in Abb. 2 bis 4 annähernd symmetrisch und das lineare Glied in der eckigen Klammer bereits relativ klein ist, kann man das kubische und die darauf folgenden höheren Glieder vernachlässigen. Tab. 4 enthält die Parameter a, b und c der Systeme n-Hexan/Aceton und n-Pentan/Aceton und n-Butan/Aceton bei verschiedenen Meßtemperaturen.

Mit diesen Parametern lassen sich die gemessenen molaren Mischungsenthalpien und die partiellen molaren Mischungsenthalpien als Funktion des Molenbruchs gut mathematisch darstellen. Die Abweichung der Darstellung von den Meßwerten bleibt stets innerhalb der Meßfehlergrenze, also kleiner als 2%.

Vergleich mit entsprechenden Darstellungen aus den Aktivitätskoeffizienten

Da von den Systemen n-Hexan/Aceton und n-Pentan/Aceton Messungen der Aktivitätskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen vorliegen (W. Rall[1]), ist ein Vergleich der Mischungsenthalpien möglich, die sich aus der eigenen bzw. der aus den Aktivitätskoeffizienten folgenden Redlich-Kister-Darstellung ergeben.

Die Parameter A, B, C der freien molaren Zusatzenthalpie $G^{\prime ET}$ werden von W. Rall wie folgt angegeben (siehe Tab. 5, S. 146).

Um aus den A-, B- und C-Werten der freien Zusatzenthalpie die a-, b- und c-Werte der Mischungsenthalpie zu gewinnen, ist die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit von A, B und C erforderlich. Sie läßt sich durch einen 3gliedrigen Ansatz der folgenden Form darstellen

$$A(T) = \frac{\alpha_0}{T} + \alpha_1 + \alpha_2\, T. \qquad (11)$$

Tabelle 5. *Parameter A, B und C zur* Redlich-Kister-*Darstellung der freien molaren Zusatzenthalpie* $\overline{G}^E$ *von n-Hexan/Aceton und n-Pentan/Aceton nach* W. Rall

System	Temp. °C	*A*	*B*	*C*	[cal/Mol]
n-Hexan/Aceton	+45°	1001	−34,9	84,4	
	+20°	1048	−8,05	157	
	− 5°	1089	19,6	214	
	−20°	1063	34,8	163	
n-Pentan/Aceton	+25°	1009	60,0	165	
	−15°	1082	18,9	189	
	−35°	1067	17,4	203	

Tabelle 6. *Molare Mischungsenthalpie der Systeme n-Hexan und n-Pentan/Aceton bei verschiedenen Temperaturen.*

Es bedeutet: $\overline{H}_A^E$ die aus den Aktivitätskoeffizienten errechnete Mischungsenthalpie, $\overline{H}_{exp}^E$ die experimentell gefundene Mischungsenthalpie und $\overline{H}_K^E$ die Darstellung derselben nach Redlich und Kister

	n-Hexan/Aceton								
	+20 °C			0 °C			−20 °C		
$x = \gamma_{Hex.}$	$\overline{H}_A^E$	$\overline{H}_{exp.}^E$	$\overline{H}_K^E$	$\overline{H}_A^E$	$\overline{H}_{exp.}^E$	$\overline{H}_K^E$	$\overline{H}_A^E$	$\overline{H}_{exp.}^E$	$\overline{H}_K^E \left[\frac{\text{cal}}{\text{Mol}}\right]$
0,1	165	147	146	156	141	143	140	140	141
0,2	274	250	247	254	240	238	231	231	230
0,3	334	319	314	314	302	299	291	285	282
0,4	370	355	354	352	337	334	331	313	311
0,5	391	372	372	375	350	350	355	323	323
0,6	416	368	368	382	345	346	362	317	319
0,7	386	334	338	368	317	319	346	292	296
0,8	334	272	275	315	259	262	294	244	246
0,9	210	170	167	202	164	161	186	157	155

	n-Pentan/Aceton								
$x = \gamma_{Pent.}$	0 °C			−10 °C			−20 °C		
0,1	140	128	131	121	126	128	99	124	130
0,2	245	220	221	209	215	215	171	210	213
0,3	316	280	279	270	273	271	220	267	265
0,4	357	315	314	305	305	304	249	295	294
0,5	369	330	330	316	317	319	258	306	306
0,6	352	325	326	302	312	315	248	301	302
0,7	308	299	301	265	288	290	219	278	279
0,8	235	250	246	204	242	237	169	233	230
0,9	133	162	151	116	159	145	97	155	143

Dann folgt für a_A:

$$a_A(T) = A - A'T = \alpha_1 + \frac{2\alpha_0}{T}. \tag{12}$$

Entsprechendes gilt für $B(T)$ und $C(T)$ bzw. $b_A(T)$ und $c_A(T)$. Der Index A soll andeuten, daß diese Parameter aus den Aktivitätskoeffizienten erhalten wurden.

Mit diesen Daten läßt sich dann $\bar{H}_A^E$ (Mischungsenthalpie aus Aktivitätskoeffizienten) nach

$$\bar{H}_A^E = x(1-x)\,a_A + b_A(2x-1) + C_A(2x-1)^2$$

berechnen.

Dabei ist zu beobachten, daß nach W. Rall $x = \gamma_{Hexan}$ bzw. $x = \gamma_{pentan}$, während bei der Darstellung der kalorisch gemessenen Mischungsenthalpie $\bar{H}_A^E x = \gamma_{Aceton}$ gesetzt wurde.

In Tab. 6 sind für mehrere Temperaturen die aus den Aktivitätskoeffizienten ermittelten Mischungsenthalpien $\bar{H}_A^E$ und die kalorisch gemessenen $\bar{H}_{exp.}^E$ bzw. die Darstellung derselben nach Redlich und Kister $\bar{H}_K^E$ wiedergegeben. Sie stimmen vor allem im Mittelgebiet des untersuchten Temperaturbereichs befriedigend überein.

Zusätzliche Molwärme des Mischsystems

Für die zusätzliche Molwärme bei konstantem Druck gilt:

$$\bar{C}_P^E = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,x}.$$

Die Temperaturabhängigkeit der Parameter, a, b und c in Gl. (8) läßt sich durch einen Ansatz der folgenden Form beschreiben:

$$a(T) = a_0 + \frac{a_1}{T} + \frac{a_2}{T^2} + \ldots \tag{13}$$

Entsprechendes gilt für $b(T)$ und $c(T)$.

Diese Ausdrücke kann man je nach der Art des Systems nach dem 2. oder 3. Glied abbrechen. Bricht man die Reihe nach dem 2. Glied ab, was für n-Hexan/Aceton ohne weiteres, für n-Pentan/Aceton und

n-Butan/Aceton näherungsweise im untersuchten Temperaturgebiet zulässig ist, so folgt:

$$\bar{H}^E(T) = x(1-x)\left\{[a_0 + b_0(2x-1)^2] + \frac{1}{T}[a_1 + b_1(2x-1) + c_1(2x-1)^2]\right\} \quad (14)$$

$$\bar{C}_p^E = \left(\frac{\partial \bar{H}^E}{\partial T}\right)_x = -x(1-x)\cdot 1/T^2[a_1 + b_1(2x-1) + C_1(2x-1)^2]. \quad (15)$$

Wird die Reihe von $a(T)$, $b(T)$ und $c(T)$ erst nach dem 3. Glied abgebrochen, so gilt:

$$\bar{C}_p^E = -x(1-x)\cdot 1/T^2\left\{[a_1^* + b_1^*(2x-1) + C_1^*(2x-1)^2] + \frac{2}{T}[a_2^* + b_2^*(2x-1) + c_2^*(2x-1)^2]\right\}. \quad (16)$$

Die Konstanten a_0, b_0, c_0, a_1, b_1, c_1 für den zweigliedrigen Ansatz sind in Tab. 7 wiedergegeben.

Tabelle 7. *Parameter zur* Redlich-Kister-*Darstellung der Mischungsenthalpie H^E und zusätzlichen Molwärme C_p^E der Systeme n-Hexan/Aceton, n-Pentan/Aceton und n-Butan/Aceton im untersuchten Temperaturbereich nach Gl. 14 und 15*

System	a_0	b_0	c_0	$a_1 \cdot 10^{-3}$	$b_1 \cdot 10^{-3}$	$c_1 \cdot 10^{-3}$
n-Hexan/Aceton	2739	-518	—555	—366	108	277
n-Pentan/Aceton	2441	—490	384	—307	98	1,16
n-Butan/Aceton	2339	—781	18,4)	—292	157	79

Mit diesen Parametern läßt sich dann die Mischungsenthalpie und zusätzliche Molwärme der drei Mischsysteme im untersuchten Temperaturbereich nach Gleichung 14 wie folgt darstellen:
n-Hexan/Aceton (von —30 °C bis +20 °C):

$$\bar{H}_{(T)}^E = x(1-x)\left\{[2739 - 518(2x-1) - 555(2x-1)^2] - \frac{10^3}{T}[366 - 108(2x-1) - 277(2x-1)^2]\right\} \quad (17)$$

$$\bar{C}_p^E = \left(\frac{\partial \bar{H}^E}{\partial T}\right)_x = x(1-x)\cdot\frac{10^3}{T^2}[366 - 108(2x-1) - 277(2x-1)^2] \quad (18)$$

n-Pentan/Aceton (von —30 °C bis +20 °C):

$$\bar{H}^E_{(T)} = x\,(1-x)\left\{[2441 - 490\,(2x-1) + 384\,(2x-1)^2] - \frac{10^3}{T}\,[307 - 98\,(2x-1) - 1{,}16\,(2x-1)^2]\right\} \tag{19}$$

$$\bar{C}^E_p = \left(\frac{\partial \bar{H}^E}{\partial T}\right)_x = x(1-x)\cdot\frac{10^3}{T^2}\,[307 - 98\cdot(2x-1) - 1{,}16\,(2x-1)^2] \tag{20}$$

n-Butan/Aceton (von —40 °C bis —10 °C):

$$\bar{H}^E_{(T)} = x(1-x)\left\{[2339 - 781\,(2x-1) + 18{,}4\,(2x-1)^2] - \frac{10^3}{T}\,[292 - 157\,(2x-1) - 79\,(2x-1)^2]\right\} \tag{21}$$

$$\bar{C}^E_p = \left(\frac{\partial \bar{H}^E}{\partial T}\right)_x = x(1-x)\cdot\frac{10^3}{T^2}\,[292 - 157\,(2x-1) - 79\,(2x-1)^2]. \tag{22}$$

Die Summen in der eckigen Klammer sind, wie man sich leicht überzeugt, stets positiv, woraus sich ergibt, daß bei den drei Mischsystemen $\bar{H}^E$ mit steigender Temperatur größer wird. Und zwar gilt im untersuchten Temperaturbereich allgemein:

$$\bar{H}^E\,(T, x) = \bar{H}^E_0\,(x) - \frac{1}{T}\,\bar{H}^E_1\,(x)\,. \tag{23}$$

Tabelle 8. *Zusätzliche Molwärme $\bar{C}^E_p$ der Mischsysteme n-Hexan/Aceton, n-Pentan/Aceton und n-Butan/Aceton errechnet nach Gl. (15)*

	n-Hexan/Aceton			n-Pentan/Aceton			n-Butan/Aceton		
	$\bar{C}^E_p$			$\bar{C}^E_p$			$\bar{C}^E_p$		[cal/ Grad·Mol
$x = \gamma_A$	+20 °C	0 °C	—20 °C	+20 °C	0 °C	—20 °C	—10 °C	—20 °C	—40 °C
0,1	0,29	0,33	0,39	0,40	0,46	0,54	0,48	0,51	0,60
0,2	0,62	0,71	0,83	0,68	0,78	0,91	0,83	0,89	1,05
0,3	0,89	1,03	1,20	0,84	0,97	1,13	1,04	1,12	1,32
0,4	1,05	1,21	1,41	0,91	1,05	1,22	1,11	1,20	1,41
0,5	1,06	1,23	1,42	0,89	1,03	1,20	1,05	1,14	1,34
0,6	0,93	1,07	1,25	0,80	0,92	1,07	0,89	0,96	1,13
0,7	0,68	0,78	0,91	0,65	0,75	0,88	0,65	0,71	0,83
0,8	0,37	0,43	0,50	0,46	0,53	0,62	0,39	0,42	0,50
0,9	0,11	0,12	0,14	0,24	0,27	0,32	0,15	0,16	0,19

$\bar{C}_p^E$ erweist sich im untersuchten Gebiet als positiv und wird mit steigender Temperatur proportional $1/T^2$ kleiner. Bei einem dreigliedrigen Ansatz für $a(T)$, $b(T)$ und $c(T)$ werden die Ausdrücke $\bar{H}^E(T)$ und $\bar{C}_p^E$ etwas komplizierter. Ihre numerischen Werte unterscheiden sich im Falle n-Hexan/Aceton nur wenig von denen des einfachen Ansatzes. Bei n-Pentan/Aceton und n-Butan/Aceton zeigen sich vor allem an den Randgebieten dieses Molenbruchs Unterschiede, was in der Schwierigkeit begründet ist, die sehr kleinen Änderungen von H^E mit der Temperatur in diesem Bereich gut zu erfassen. In Tab. 8 ist $\bar{C}_p^E$ als Funktion des Molenbruchs γ_A angegeben.

Abschätzung der Mischungsenthalpie aus den Virialkoeffizienten

Für Mischungen im Gaszustand gilt die Beziehung[8,9]:

$$\Delta H_{Gas} = -\gamma_1 \gamma_2 \cdot \varrho\,(B_{11} - 2\,B_{12} + B_{22}) - T\,(B_{11}' - 2\,B_{12}' + B_{22}'), \quad (24)$$

wobei B_{11} bzw. B_{22} der zweite Virialkoeffizient der reinen Komponente 1 bzw. 2 und B_{12} für das betreffende Gemisch charakteristisch ist. B_{11}', B_{22}' und B_{12}' sind die Differentialquotienten nach der Temperatur. Dritte Virialkoeffizienten wurden der Einfachheit halber weggelassen.

Ein ähnlicher Ausdruck ergibt sich näherungsweise für flüssige Mischungen[9,10]:

$$\Delta H_{fl} \approx \gamma_1' \gamma_2 \frac{RT^2}{V_{fl}} (B_{11}' - 2\,B_{12}' + B_{22}'). \quad (25)$$

Dabei ist anstelle des Druckes p in Gl. (24) $\frac{RT}{V_{fl}}$ getreten, während sich der erste Teil der eckigen Klammer gegen die im flüssigen Zustand neu hinzukommenden Größen nahezu weghebt.

Unter Verwendung der von W. Rall[1] angegebenen Virialkoeffizienten B_{11}, B_{22} und B_{12} und ihrer Temperaturabhängigkeit sowie das Molvolumen der Mischung V_{fl} wurden für n-Hexan/Aceton, n-Pentan/Aceton und n-Butan/Aceton die Mischungsenthalpien für eine mittlere Temperatur im Bereich zwischen −15 °C und +20 °C nach Gl. (25) errechnet. Sie sind zusammen mit den bei 0 °C bzw. −10 °C experimentell ermittelten Mischungsenthalpien in der folgenden Tabelle angegeben.

---

[8] R. Haase, Thermodynamik der Mischphasen. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, S. 282.

[9] K. Schäfer, Statistische Theorie der Materie I, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1959.

[10] K. Schäfer (siehe F. J. Rohr, Diss. Heidelberg 1959).

Die Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Werten werden außerhalb des genannten Temperaturbereichs größer, was zum Teil in der Unsicherheit von B_{12} und der Vernachlässigung dritter Virialkoeffizienten begründet sein dürfte.

Tabelle 9. *Mischungsenthalpie im Gebiet zwischen —15° C und +20° C aus den Virialkoeffizienten nach Gl. (25) errechnet*

System	ΔH_{ber} cal/Mol für mittlere Temp. zwischen —15° C und +20° C	Temp. ° C	ΔH_{exp} cal/Mol
n-Hexan/Aceton	380	0°	350
n-Pentan/Aceton	340	0°	329
n-Butan/Aceton	325	—10°	306

Dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Badischen Anilin- und Sodafabrik danken wir für die Verfügungstellung von Mitteln für die Durchführung der Arbeit.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 152—162 (1960)

Eine Palladium-Membran als Wasserstoff-Diffusionsanode

Von

A. Küssner und E. Wicke

Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster

Herrn Prof. Dr. R. Suhrmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 1. 2. 1960)

Die Fähigkeit metallartiger Hydride zur Übertragung von Wasserstoff aus der Gasphase auf hydridbildende Metalle wurde ausgenutzt zur Konstruktion einer Wasserstoff-Diffusionselektrode mit Palladium als Elektrodenmetall. Mit einer einfachen Versuchsanordnung wurde die Leistungsfähigkeit einer solchen Elektrode gemessen; für die anodische Auflösung von Wasserstoff wurden dabei zunächst etwa 70 mA/cm² als Belastungsgrenze erreicht. Die Ergebnisse werden auf Grund der Gleichgewichts- und Transportverhältnisse diskutiert und Wege zur Steigerung der Belastbarkeit aufgezeigt.

1. Die katalytische Übertragung von Wasserstoff durch Hydride auf Palladium

Eine Reihe metallähnlicher Hydride vermag Wasserstoff aus der Gasphase auf hydridbildende Metalle zu übertragen, d. h. deren Hydridbildung zu katalysieren[1]. Diese Fähigkeit wurde zuerst beim System Uranhydrid (UH_3) — Palladium gefunden; *Pd*-Metall nimmt bei oberflächlicher Berührung durch UH_3-Pulver selbst noch bei —100 °C Wasserstoff aus der Gasphase mit gut meßbarer Geschwindigkeit auf. In ähnlicher Weise katalytisch wirksam erwiesen sich beim Palladium die Hydride des Titans, Thoriums und Cers, bei der Hydridbildung des Tantals die Hydride des Urans und Titans, beim Titan das Uranhydrid. Außerdem wird beim Uran, Tantal und Titan die Hydridbildung der Metalle auch durch Berührung mit dem eigenen Hydrid katalysiert. Beim Palladium tritt ein solcher Effekt — Katalyse durch die β-Phase des Pd/H_2-Systems — dagegen nicht auf.

[1] E. Wicke und A. Küssner, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 1013.

Von diesen Systemen der Hydridbildungskatalyse — es gibt sicherlich noch eine Reihe weiterer — wurde das System UH_3/Pd eingehender untersucht. Die Übertragungswirkung beruht hier auf der Fähigkeit des Uranhydrids, H_2-Molekeln zu dissoziieren. So wird Wasserstoff von UH_3 unter Aufspaltung in die Atome adsorbiert, wie die Auswertung von bei Zimmertemperatur gemessenen Adsorptionsisothermen ergab[2]. Auch verläuft die Hydrierung von Uranmetall unter der katalytischen Wirkung von UH_3 nach einer atomaren Kinetik, d. h. nach der Beziehung:

$$\frac{dn_{H_2}}{dt} = -\frac{a \cdot \exp(-E_1/RT) \cdot \sqrt{p_{H_2}}}{b \cdot \exp(-E_2/RT) + \sqrt{p_{H_2}}},$$

die bei Wasserstoffdrucken zwischen 10 und 760 Torr sowie im Temperaturbereich von -78 bis $+90\,^\circ$C verifiziert werden konnte[2]. — Es ist daher anzunehmen, daß aus der Gasphase auftreffender Wasserstoff an der Oberfläche des UH_3 dissoziiert und an den Berührungsstellen mit der Pd-Oberfläche in diese hinüberdiffundiert. Eventuell erfolgt die Dissoziation auch unmittelbar an den Berührungsstellen, so daß die H-Atome, ohne einen vorherigen Umweg über das UH_3, direkt an der Oberfläche des Pd gebildet werden. Von dort wandern sie dann in das Gitter des Palladiums bzw. der β-Phase des Palladium-Wasserstoffs ab, wobei beim Übergang von den Oberflächenbezirken ins Innere noch eine gewisse, wenn auch verhältnismäßig geringfügige Hemmung auftritt. Auf jeden Fall setzt das UH_3 durch Erleichterung der Dissoziation des Wasserstoffs die Widerstände, welche die Wasserstoffaufnahme durch kompaktes Palladium unterhalb etwa $100\,^\circ$C normalerweise blockieren, ganz erheblich herab. Infolgedessen ist der Effekt weitgehend reversibel, d. h. der vom Palladium aufgenommene Wasserstoff kann über die Berührungsstellen mit UH_3 bei normalen oder erniedrigten Temperaturen durch Abpumpen zurückgewonnen werden. Die übrigen Hydride, welche sich für die Wasserstoffübertragung auf Palladium als katalytisch aktiv erwiesen haben, wirken in ähnlicher Weise. Vermutlich ist auch die Hydridbildungskatalyse des UH_3 beim Tantal und beim Titan analog zu verstehen.

Die katalytische Wasserstoffübertragung, insbesondere auf Palladium, kann bei einer Reihe von Problemstellungen in nützlicher Weise eingesetzt werden. Eine dieser Anwendungsmöglichkeiten ist die Konstruktion einer Wasserstoff-Diffusionselektrode mit Palladium als

[2] Kl. Otto, Dissertation, Hamburg 1959.

Elektrodenmetall. Im einfachsten Fall besteht sie aus einem dünnen *Pd*-Blech, das die Elektrolytlösung auf der einen Seite von einer Wasserstoffatmosphäre auf der anderen Seite trennt und dessen Gasseite von einem der genannten Hydride bedeckt ist. Mit einer solchen Anordnung kann Wasserstoff nicht nur mit verhältnismäßig hoher Stromdichte kathodisch abgeschieden, sondern vor allem auch anodisch in Lösung gebracht werden.

Ohne die Übertragungskatalyse durch ein Hydrid treten an der Phasengrenze Metall—Gas normalerweise erhebliche Hemmungen auf, welche die Verwendung einer *Pd*-Membran als Diffusionsanode bisher wenig sinnvoll erscheinen ließen. Als Diffusionskathode ist ein *Pd*-Blech — ohne Hydrid — bereits von M. v. Stackelberg und H. Bischoff verwendet und untersucht worden[3]. Auch hier wurden über den reinen Diffusionswiderstand der *Pd*-Membran hinausgehende Hemmungen beobachtet, welche die Autoren allerdings auf eine zusätzliche Eintrittshemmung des Wasserstoffs auf der Elektrolysenseite zurückführen.

Bei der anodischen Auflösung von Wasserstoff lassen sich normalerweise, d. h. wenn man die Elektrode mit Wasserstoff umspült, nur verhältnismäßig geringe Stromdichten erreichen, die durch den Diffusionstransport des molekularen Wasserstoffs zur Elektrodenoberfläche hin begrenzt sind. Nach den Untersuchungen von Knorr und Mitarbeitern[4] kommt man auch bei schneller Strömung des Elektrolyten längs der Anodenoberfläche (2 m/sec) nicht über Stromdichten von etwa 10 mA/cm² hinaus.

Wesentlich höhere Stromdichten, bis zu einigen 100 mA/cm², erzielt man mit *porösen* Elektroden, wie sie zuerst von A. Schmid[5] eingeführt wurden. Hier diffundiert der Wasserstoff durch das feinporige Gefüge eines Sintermaterials — in welches die Elektrolytlösung nicht eindringen kann — von der Gasseite zur Elektrolytseite und geht dort an den Dreiphasengrenzen, die vom Gas, der Elektrolytflüssigkeit und den in geeigneter Weise aktivierten Porenwandungen gebildet werden, elektrochemisch in Lösung. Solche Diffusions-Gas-Elektroden

---

[3] M. von Stackelberg und H. Bischoff, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 467.

[4] M. Breiter, C. A. Knorr und R. Meggle, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 153.

[5] A. Schmid, „Die Diffusions-Gas-Elektrode", Enke, Stuttgart (1923); Helv. chim. Acta **7** (1924) 370.

werden insbesondere bei der elektrochemischen Nutzbarmachung von Gasreaktionen in Brennstoffketten (Knallgas-Kette) vielfach verwendet, um eine möglichst hohe spezifische Leistung der Elektrodenoberfläche zu erzielen[6].

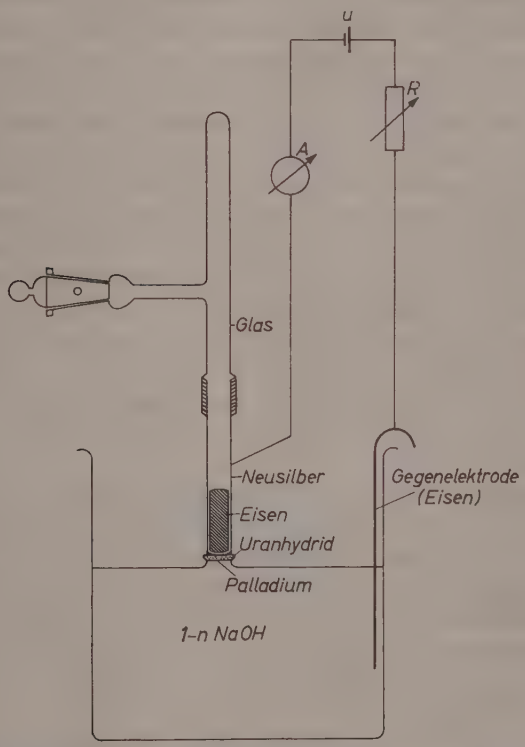


Abb. 1. Wasserstoff-Diffusionsanode mit einer *Pd*-Membran, gasseitig bedeckt von UH_3-Pulver

Angesichts der starken katalytischen Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung an der Phasengrenze Gas—Metall durch Wasserstoff-übertragende Hydride liegt es nahe, anstelle der porösen Wasserstoff-Diffusionselektrode eine Palladium-Membran mit Hydridbedeckung

[6] Vgl. E. Justi und Mitarb., „Hochbelastbare Wasserstoff-Diffussionselektroden für Betrieb bei Umgebungstemperatur und Niederdruck", Franz Steiner Verlag, Wiesbaden (1960) sowie H. Spengler, Angew. Chem. 68 (1956) 689.

auf der Gasseite zu verwenden. Über eine grundsätzliche Prüfung dieser Möglichkeit mit einer zunächst sehr einfach gehaltenen Anordnung wird im folgenden berichtet.

2. Die Belastbarkeit einer *Pd*-Wasserstoff-Diffusionsanode

Die Ausbildung der elektrolytischen Zelle ist in Abb. 1 skizziert. An ein 8 mm weites Neusilberrohr wurde ein Deckel aus 0,25 mm starkem *Pd*-Blech hart aufgelötet und das offene Rohrende an ein ebenso weites, mit einem seitlichen Stutzen versehenes Glasrohr aufgesetzt. Im unteren, geschlossenen Teil dieses Glasrohres wurde durch Aufheizung mit einem übergeschobenen elektrischen Ofen aus Uranmetall und Wasserstoff etwas Uranhydrid (etwa 0,5 g) hergestellt. Durch Drehen der ganzen Anordnung in die in Abb. 1 gezeichnete Stellung fiel das Uranhydrid auf das *Pd*-Blech. Ein mit eingeschlossener Eisenzylinder, der mit Hilfe eines Magneten angehoben werden konnte, diente zur Beschwerung. Zu einer thermischen Vorbehandlung, d. h. zur Erzielung einer guten molekularen Berührung des aufgeschütteten Hydridpulvers mit dem *Pd*-Blech, wurde dieses unter Vakuum von unten her mit einer kleinen Gasflamme kurzzeitig auf etwa 300 bis 350 °C erhitzt.

Anschließend wurde in das Neusilberrohr Wasserstoff von Atmosphärendruck eingelassen und das Palladiumblech in die Oberfläche einer 1 n *NaOH*-Lösung eingetaucht, wie in Abb. 1 skizziert. Ein Eisenblechstreifen diente als Gegenelektrode. Da das *Pd*-Blech nach Beladung mit Wasserstoff (β-Phase) keine große Festigkeit aufweist, mußte der Wasserstoffdruck stets bei etwa 1 Atm gehalten werden; Luft oder Wasserdampf auf der Gasseite verdirbt die katalytische Wirkung des Hydrids.

Bei anodischer Strombelastung dieser Elektrode gehen an der Elektrolytseite des *Pd*-Bleches Wasserstoffionen in Lösung, wobei der Wasserstoff von der Gasseite her, durch die β-Phase hindurchdiffundierend, nachgeliefert wird. Um die Leistungsfähigkeit dieser Nachlieferung zu prüfen, wurde die Gasseite an eine automatische Bürette angeschlossen, vgl. Abb. 2, und der Wasserstoffverbrauch mit steigender anodischer Strombelastung registriert.

Die Anordnung arbeitete in der Weise, daß bei einem geringen Absinken des Wasserstoffdruckes auf der Gasseite ein elektrischer Kontakt im Hg-Manometer (links in Abb. 2) geschlossen und dadurch der Getriebemotor der Gasbürette (rechts in Abb. 2) in Gang gesetzt wurde,

um eine entsprechende Wasserstoffmenge in den Gasraum der Elektrode nachzuliefern. Ein Spannungs-Schreiber (Sechs-Farben-Punktschreiber, H. & B.) registrierte den in einem gleichzeitig mitbewegten Helipot-Präzisions-Potentiometer entstehenden Spannungsabfall. Die Stromstärke wurde so gewählt, daß ein Gasverbrauch von 1 cm^3 (20 °C; 1 Atm) gerade einen Spannungsabfall von 1 mV erzeugte.

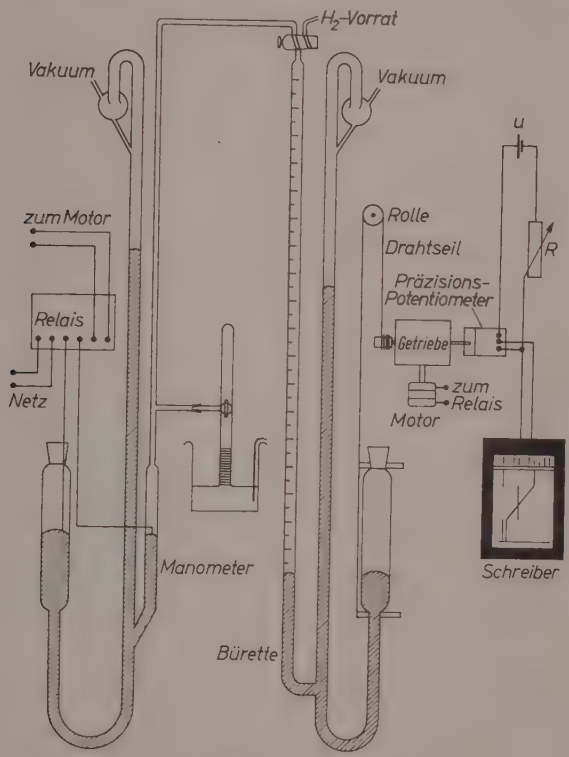


Abb. 2. Automatische Gasbürette

Der Elektrodenstromkreis ist in Abb. 2 der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet. An einem Meßwiderstand von 0,2 Ohm in diesem Stromkreis wurde der Spannungsabfall abgegriffen und von einer Meßstelle des Sechs-Farben-Schreibers ebenfalls aufgezeichnet. 1 mV Ausschlag entspricht somit einer Strombelastung der Elektrode von 5 mA. In Abb. 3 sind die Kopien zweier Schreiberstreifen dieser

Meßanordnung wiedergegeben. Die gestrichelten Horizontalen stellen die jeweilige anodische Strombelastung der Elektrode dar. die ausgezogenen Kurven den zeitlichen Verlauf des Gasverbrauchs, d. h. der im

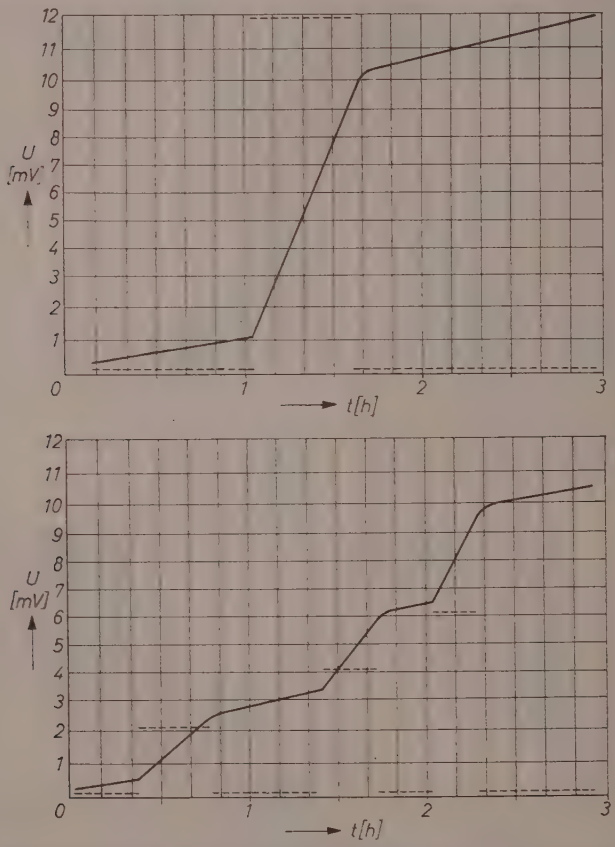


Abb. 3. Schreiberstreifen der automatischen Gasbürette; gestrichelte Horizontalen: Strombelastung, 1 mV ≙ 5 mA. Ausgezogene Kurven: Wasserstoff-Verbrauch, 1 mV ≙ 1 cm³ (20 °C; 1 Atm)

Elektrolyten in Lösung gegangenen Wasserstoffmenge. Beim oberen Registrierstreifen wurde die Elektrode etwa von 1 Stunde ab 45 Minuten lang mit 60 mA belastet.

Dementsprechend steigt der Gasverbrauch innerhalb dieser Zeit steil an, während vorher und nachher, bei stromloser Elektrode, ein

geringfügiger aber deutlich meßbarer Blindverbrauch auftritt. Der untere Streifen gibt in ähnlicher Weise den Gasverbrauch bei drei verschiedenen Strombelastungsstufen von 10, 20 und 30 mA an.

Abb. 4 zeigt die Auswertung einer solchen Meßreihe: Geschwindigkeit des Wasserstoff-Verbrauchs in cm³NTP/min gegen Strombelastung

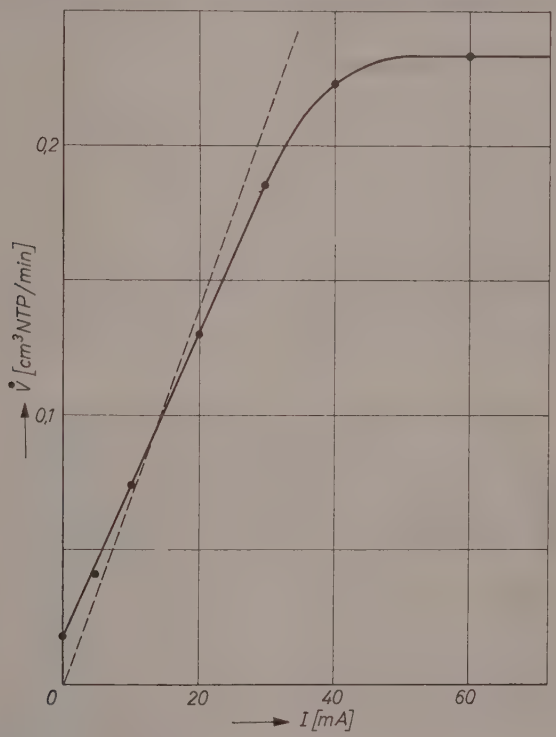


Abb. 4. Wasserstoff-Verbrauch in Abhängigkeit von der Strombelastung. Gestrichelt: theoretischer Verlauf für 100%ige Stromausbeute

der Elektrode. Die Elektrodenfläche war bei 8 mm Kreisdurchmesser 0,5 cm², die Stromdichte beträgt daher jeweils das Doppelte der Abszissenwerte. Gestrichelt eingezeichnet ist die Gerade für 100%ige Stromausbeute: 0,70 cm³ NTP H_2/min je 100 mA. Größere Abweichungen von dieser Geraden treten erst bei Stromdichten oberhalb von etwa 70 mA/cm² auf, wo die Meßpunkte einem Sättigungswert

zustreben. Dort liegt somit für die hier benutzte Anordnung die Belast barkeitsgrenze, wie sie durch die Nachlieferung des Wasserstoffes vo der Gasseite her gesetzt wird. Bei höheren Strombelastungen werden i steigendem Maße OH^--Ionen entladen, in diesem Bereich setzt auc deutlich beobachtbare O_2-Entwicklung ein. In geringerem Umfang is ein mit der Wasserstoffauflösung konkurrierender Elektrodenproze auch schon bei kleineren Stromdichten vorhanden, wie die flacher Neigung des gemessenen Anstiegs gegenüber der theoretischen Gerade erkennen läßt.

Der schon erwähnte Blindverbrauch erscheint in Abb. 4 als Ordi natenabschnitt von etwa 0,02 cm³ NTP H_2 min bei stromloser Elek trode. Dieser Blindverbrauch trat mit bemerkenswerter Reproduzier barkeit auf (vgl. Abb. 3) und verschwand nur dann, wenn das *Pd* Blech auf der Elektrolytseite mit Wasserstoff umspült wurde. E handelt sich somit bei dem Blindverbrauch um molekularen Wasser stoff, der aus der Oberfläche der stromlosen Elektrode langsam in di Elektrolytlösung und die umgebende Atmosphäre abdiffundiert.

3. Der Diffussionswiderstand der *Pd*-Anode

Bei der Diffusion von Wasserstoff durch Palladium spielt für di Konzentrationsverteilung im Metall die Zweiphasigkeit des *Pd* H_2 Systems, das Auftreten der β-Phase, eine wesentliche Rolle. Bei 20° C beträgt der Bildungsdruck de β-Phase 11 Torr, ihr Zerset zungsdruk 5 Torr (Hysterese) Ist vor der Eintrittsseite de Wasserstoffdruck höher al der Bildungsdruck, auf de Austrittsseite niedriger als de Zersetzungsdruck der β-Phas und treten bei den Phasen übergängen zwischen Gas un Metall keine besonderen Hem mungen auf, so hat man in Falle stationärer Diffusion di in Abb. 5 skizzierte Konzentra tionsverteilung. Maßgeben für den Diffusionstransport is

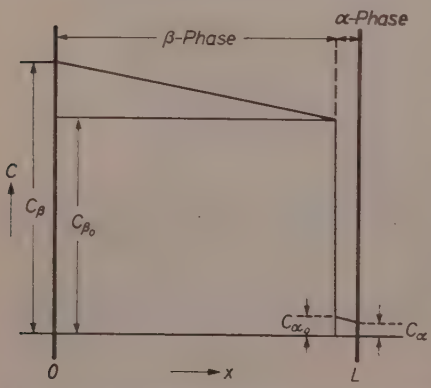


Abb. 5. Konzentrationsverteilung in der *Pd*-Membran mit α- und β-Phase bei stationärer Diffusion

der Konzentrationsabfall $c_\beta - c_{\beta_0}$ in der β-Phase sowie der Konzentrationsabfall $c_{\alpha_0} - c_\alpha$ in der homogenen Wasserstofflösung der α-Phase.

Der Konzentrationssprung $c_{\beta_0} - c_{\alpha_0}$ an der Phasengrenze ist hier ohne Bedeutung, da er bei konstanter Wasserstoffaktivität erfolgt. In beiden Phasen läßt sich die stationäre Diffusion durch das erste Fick-sche Gesetz erfassen, vgl. B. Duhm[7] sowie M. v. Stackelberg[3]. Die Diffusionskoeffizienten wurden von Duhm[7] bei 20 °C zu $D_\beta = 5{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec, $D_\alpha = 6{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec gemessen, sie unterscheiden sich somit kaum voneinander. Hiernach läßt sich für den Diffusionstransport als obere Grenze ($c_\alpha \ll c_{\alpha_0}$) abschätzen:

$$\frac{dn_{H_2}}{dt} \leq D \cdot \frac{(c_\beta - c_{\beta_0}) + c_{\alpha_0}}{L}.$$

Bei 20 °C und einem Wasserstoffdruck von $p_{H_2} = 1$ Atm auf der Gaseintrittsseite beträgt im Phasengleichgewicht Gas—Metall: $c_\beta - c_{\beta_0} =$ 140 cm³ NTP H_2/cm³ Pd[8]. c_{α_0} hat bei 20 °C einen Wert von etwa 30 cm³ NTP H_2/cm³ Pd[9]. Bei einer Blechstärke von $L = 0{,}25$ mm wird daher:

$$\frac{dn_{H_2}}{dt} \leq 5{,}5 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{170}{0{,}025} = 0{,}037 \text{ cm}^3 \text{ NTP } H_2/\text{sec},$$

entsprechend einer maximalen Stromdichte von 320 mA/cm². Rechnet man auf der Austrittsseite mit reiner β-Phase, so hat man als maximalen Diffusionstransport $D \cdot (c_\beta - c_{\beta_0})/L = 0{,}031$ cm³ NTP H_2/sec, entsprechend einer Stromdichte von 265 mA/cm².

Als Sättigungswert der Diffusionsanode wurde dagegen mit etwa 70 mA/cm² nur etwa 1/4 dieses Maximalwertes gefunden. Diese Differenz beruht zu einem Teil zweifellos auf noch restlichen Übergangswiderständen an der Gasseite sowie auf Hemmungen an der Phasengrenze Metall-Elektrolytlösung, die durch Potentialmessungen zur Zeit näher untersucht werden. Zu einem anderen, und wahrscheinlich zum größeren Teil dürfte die Differenz jedoch darauf zurückzuführen sein, daß die Hydridkörner die Oberfläche der Pd-Membran nur stellenweise berühren. Die Wasserstoffkonzentration c_β an der Gasseite

---

[7] B. Duhm, Z. Physik **94** (1935) 434; **95** (1935) 801.

[8] P. S. Perminow, A. A. Orlow und A. N. Frumkin, Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. **84** (1952) 749; A. I. Fedorowa und A. N. Frumkin, Zhur. Fuz. Khim. **27** (1953) 247.

[9] J. P. Moore, S. Schuldiner and W. Castellan, J. chem. Physics **28** (1958) 23.

wird daher nicht auf der gesamten Oberfläche des Palladiums den Gleichgewichtswert erreichen, wie angenommen, sondern nur inselweise in der Nähe der Berührungsstellen. Abgesehen von der Verwendung einer dünneren Membran sollte daher die Belastbarkeit durch Verbesserung des Kontaktes zwischen dem Wasserstoff-übertragenden Hydrid und der *Pd*-Oberfläche noch wesentlich erhöht werden können. Eine Möglichkeit hierzu besteht z. B. darin, ein hydridbildendes Metall, wie etwa Titan, auf das Palladium aufzudampfen und die Aufdampfschicht anschließend in Hydrid zu überführen.

Die β-Phase des Pd/H_2-Systems katalysiert die Wasserstoffaufnahme durch Palladium, wie bereits erwähnt, nicht. Jedoch vermag *Pd*-Mohr auf der Oberfläche von kompaktem Metall die Eintrittshemmungen von Wasserstoff, insbesondere bei etwas höheren Temperaturen, merklich herabzusetzen. Es erscheint daher möglich, daß aufgedampfte Palladium-Schichten, die, wie R. Suhrmann kürzlich feststellte[10], auch bei sehr niedrigen Temperaturen (77 °K) Wasserstoff bis zu erstaunlich hohen Konzentrationen aufnehmen, ebenfalls für die Wasserstoffübertragung auf kompaktes Metall wirksam sind.

Für wirkungsvolle Unterstützung in finanzieller und apparativer Hinsicht danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie.

---

[10] R. Suhrmann, Mitteilung auf der Sitzung des DECHEMA-Arbeitsausschusses „Heterogene Katalyse", Frankfurt, 28. 10. 1959.

Buchbesprechungen

Handbuch der Physik. Von S. Flügge. Band 12: Thermodynamik der Gase. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958. 686 Seiten mit 253 Abbildungen. Gr.-8°. Preis: DM 154,—.

Der vorliegende Band des Gesamtwerkes bringt die thermodynamischen Eigenschaften von Gasen, wobei sowohl die phänomenologische Betrachtung wie auch die statistisch-kinetische Berücksichtigung findet. Die Prinzipien der Thermodynamik selbst sind nicht Gegenstand dieses Bandes. Außerdem enthält der Band zwei Beiträge über Praxis und Theorie des Arbeitens mit Gasen unter kleinen und kleinsten Drucken, den einen von R. Jaeckel über allgemeine Vakuumphysik und den anderen von D. Alpert über Production and Measurement of Ultrahigh Vacuum. Diese Abschnitte enthalten für den Experimentator eine Unmenge wichtiger technischer Hinweise, insbesondere für das Arbeiten im Druckbereich zwischen 10^{-7} und 10^{-11} Torr.

Der vom phänomenologischen Standpunkte ausgehende Abschnitt (Rowlinson) behandelt die realen Zustände von der Ermittlung der Residuen-Größen ($V_{real}-V_{ideal}$ usw.) her, da sich so meist einfache allgemeine Gesetzmäßigkeiten ergeben. Die Behandlung bei mäßigen und sehr hohen Drucken wird angeschlossen und durch Ausführungen über neuere Experimentaluntersuchungen ergänzt. Auf die empirischen, neuerdings eingehender diskutierten Zustandsgleichungen realer Gase, die an die Riedelschen Ansätze über korrespondierende Zustände anschließen, wird nur kurz hingewiesen. Die kritischen Phänomene in Mischungen und die erst kürzlich experimentell näher untersuchte Entmischung realer Gasmischungen bei Drucken über 1000 Atm sind erwähnt. Durch einen unangenehmen Druckfehler auf S. 26 ist gerade die Zahlangabe einer Präzisionsmessung entstellt.

Die statistische Behandlung der thermodynamischen Größen der Gase (Beitrag von J. E. Mayer) bringt für ein- und mehratomige Gasmolekeln die Werte von Entropie, Molwärme usw. als Funktionen von Temperatur, Druck und den molekularen Konstanten wie Molmasse und Trägheitsmoment, wobei zunächst nur auf ideale Gase Bezug genommen ist. Den Abweichungen vom Gleichverteilungssatz bei Rotationen mit kleinem Trägheitsmoment ist Rechnung getragen, nicht aber dem Einfluß von Anharmonizitäts- und Rotations-Dehnungseffekten auf die thermodynamischen Größen, obwohl diese Effekte bei den heute im Vordergrund des Interesse stehenden hohen Temperaturen an Bedeutung gewinnen. Die verschiedenen Verfahren, die bei der Behandlung realer Gase Verwendung gefunden haben, werden eingehend besprochen; der

Schwerpunkt liegt dabei auf der Darstellung der Methode. Konkrete Beziehungen für spezielle Fälle von Wechselwirkungen werden nur in wenigen Fällen angegeben. Ein relativ großer Abschnitt dieses Teils befaßt sich mit den Eigenschaften des BOSE-EINSTEIN- und des FERMI-DIRAC-Gases, dessen thermodynamische Funktionen sowohl von der Seite der hohen wie der niedrigen Temperaturen entwickelt werden.

Ein ausführlicher Beitrag über Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck (L. WALDMANN) vermittelt einen recht lebendigen Eindruck von dem, was auf diesem Gebiet experimentell und theoretisch gearbeitet worden ist. Eingehend wird die Definition temperaturabhängiger Streu- und Stoßquerschnitte diskutiert sowie die unterschiedlichen Werte, die sich daraus für die verschiedenen Transportgrößen ergeben. Besonders hervorzuheben sind hier die umfangreichen Darlegungen über Stoßprobleme bei gleichartigen und bei unterscheidbaren Teilchen nach der Quantentheorie sowie die Ausführungen über die Thermodiffusion und ihren Umkehreffekt.

Ein Abschnitt über die Prinzipien der kinetischen Theorie der Gase (H. GRAD) hat mehr methodische Bedeutung und verzichtet auf die Darstellung konkreter Einzelresultate, diesbezüglich wird meist auf den WALDMANNschen Beitrag verwiesen. *Klaus Schäfer*

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben vom Gmelin-Institut in Frankfurt am Main. System Nr. 5, Fluor; Ergänzungsband. Weinheim an der Bergstraße, Chemie Verlag 1959. XVIII und 258 Seiten mit 31 Abbildungen. Preis kartoniert DM 145,—, gebunden DM 150,—.

Dieser Ergänzungsband, OTTO HAHN zum 80. Geburtstag gewidmet und mit seinem Bild geschmückt, dokumentiert, wie jeder Ergänzungsband, in welchem Maße sich die Literatur seit 1926 vermehrt hat: Der Stammband hatte 86 Seiten! Bei dem Vorkommen ist das ganze die heutige Zahnheilkunde interessierende Material hinzugekommen, bei der technischen und laboratoriumsmäßigen Darstellung alle die modernen Entwicklungen, beim Fluorwasserstoff die neuzeitliche Theorie der Assoziation, bei den Chemischen Eigenschaften all das Anorganische, das mit der neuen organischen Fluorchemie zusammenhängt, ferner die Verbindungen mit Sauerstoff und Stickstoff.

Dieser Band ist notwendig gewesen, und es ist anerkennenswert, daß er im rechten Augenblick auch erscheint. Bedauerlich bleibt, daß nun auch der Gmelin beginnt, der Zeit nachzuhinken, wie der Beilstein. Das Literatur-Ziel dieses Bandes ist (1950). Es wäre bei der vortrefflichen Organisation der Redaktion gewiß möglich, hier etwas zu bessern. *G.-M. Schwab*

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 165 -182 (1960)

Verdampfungsgleichgewichte in Kohlenwasserstoff—Anilin-Systemen*

Von

G. Schneider

Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 29. 9. 59)

Abkürzungen:

Index 1 = Methylcyclohexan (*Mch*) } (*KW*)
Index 2 = Toluol (*Tol*) }
Index 3 = Anilin (*An*)

$'$ = flüssige Phase

$''$ = Dampfphase

x_i = Molenbruch der Komponente i

p_{oi} = Dampfdruck der reinen Komponente i (in Torr)

p = Totaldruck (in Torr)

f^+ = unkorrigierter Aktivitätskoeffizient (ohne sogenannte Realgaskorrektur)

f = korrigierter Aktivitätskoeffizient

$\overline{\Delta G^E}$ = mittlere molare freie Zusatzenthalpie der Mischung (cal/Mol)

$\overline{\Delta S^E}$ = mittlere molare Zusatzentropie der Mischung (cal/grd · Mol)

$\overline{\Delta H}$ = mittlere molare Mischungsenthalpie (cal/Mol)

I_T = Konsistenzintegral (cal/Mol)

$Q \equiv R.T. \ln f_i/f_j$

ε_i = „Realgaskorrektur"

B_i = 2. Virialkoeffizient der Komponente i (cm³/Mol)

$\overline{V}_{oi}$ = Molvolumen der Komponente i (cm³/Mol)

n_D = Brechungsindex, n_{oi} = Brechungsindex der reinen Komponente i

α = Trennfaktor $\left(\alpha = \frac{x_i''}{x_i'} \cdot \frac{x_j'}{x_j''}\right)$; $\alpha_0 = p_{oi}/p_{oj}$

---

* Aus der Dissertation „Gleichgewichtsmessungen in dem ternären Dampf-Flüssigkeits-System Methylcyclohexan—Toluol—Anilin", Göttingen 1959. Auszugsweise auf der 57. Hauptversammlung der deutschen Bunsengesellschaft für physikalische Chemie e.V. in Würzburg 1958 vorgetragen. Teil II im Druck.

Zusammenfassung

In den auch für die extraktive Destillation interessanten binären Systemen Methylcyclohexan—Anilin und Toluol—Anilin wurden isotherme Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen nach der dynamischen Methode bei 80°, 90° und 100°C ausgeführt und aus den Aktivitätskoeffizienten und ihrer Temperaturabhängigkeit die thermodynamischen Funktionen $\overline{\Delta G^E}$, $\overline{\Delta H}$ und $T \cdot \overline{\Delta S^E}$ ermittelt und approximiert. Die bei Gleichgewichtsmessungen an binären Systemen auftretenden Fehler werden an Hand dieser Beispiele diskutiert.

I. Meßapparatur und Meßmethode

Die Gleichgewichtsmessungen wurden in einer von Röck-Sieg[1] beschriebenen und von Schneider-Wilhelm[2] verbesserten Umlaufapparatur ausgeführt; über einen magnetischen Flüssigkeitsteiler FT (Abb. 1, vgl.[2]) konnte zusätzlich Kondensat direkt in die Blase zurückgeleitet werden, ohne daß es das Entnahmegefäß durchlief. Diese Verbesserungen waren notwendig, da bei den Messungen der hohe Siedepunkt des Anilins (große Trennfaktoren) die Gleichgewichtseinstellung erschwerte. Die Apparatur war über Tombakschläuche und Glaskugelschliffe lösbar mit dem Ölthermostaten verbunden.

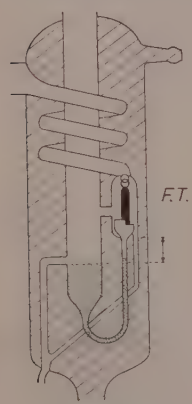


Abb. 1. Abgeänderter Kondensatteil der Umlaufapparatur (vgl.[1,2]). FT = Magnetischer Flüssigkeitsteiler

Die Drucke wurden wie bei[2] an geschlossenen Hg-Manometern (innerer Durchmesser 15 mm) mit einem Kathetometer auf $\pm$ 0,05 bis 0,10 mm mehrmals abgelesen, gemittelt und nach[4] auf Torr korrigiert. Einschließlich Temperaturfehler ergibt sich für den mittleren Fehler der Druckmessung $\pm$ 0,1 bis 0,2 Torr, für $p < 150$ Torr $\pm$ 0,05 Torr. Die Temperaturen wurden mit geeichten Anschützthermometern auf $\pm$ 0,02°C (Eichfehler) gemessen und auf $\pm$ 0,01 bis 0,015°C reproduziert.

II. Substanzen

Methylcyclohexan: Ein sehr gutes Ausgangsprodukt der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen, wurde in einer Kolonne mit 35 theoretischen Böden vordestilliert, die Hauptfraktion in einer Füllkörperkolonne (V2A Wendeln mit

[1] H. Röck und L. Sieg, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 355.

[2] G. Schneider und G. Wilhelm, Z. physik. Chem. Neue Folge **20** (1959) 219.

ca. 100 theoretischen Böden) feindestilliert und über *Na* aufbewahrt. Zur Messung wurde das Methylcyclohexan jeweils über *Na* abdestilliert. Eine adsorptionschromatische Analyse auf Verunreinigungen nach[3] an einer 2,5 m langen Kieselgelkolonne mit Methanol* als Verdrängungsmittel ergab bei allen Fraktionen konstanten Brechungsindex. Die Kristallisationskurve nach[3] ergab eine maximale Verunreinigung von 0,0006 im Molenruch. Die Konstanten des zu den Messungen benutzten Produktes, besonders die Dampfdrucke** und die des Toluols, sind in Tab. 1 mit den besten Literaturwerten verglichen. Die vorzügliche Übereinstimmung der Werte beweist die hohe Reinheit der Substanzen und die Güte und Genauigkeit der Meßmethodik.

Toluol: Die Reinigung von Toluol ist selbst durch Feindestillation schwer[3,4a]. Der tiefe Schmelzpunkt vereitelt ein wirksames Umkristallisieren (95,003 °C nach[3]). Selbst im Handel erhältliche p.a. Produkte haben viel zu niedrigen Brechungsindex (um ca. 5 bis $7 \cdot 10^{-4}$ und mehr) und zeigen beträchtliche Aufspaltung in Fraktionen mit verschiedenem Brechungsindex bei der adsorptionschromatographischen Analyse an Kieselgelkolonnen. Die azeotropische Destillation mit Methanol und Äthanol eines von den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, zur Verfügung gestellten Toluols jedoch ergab gute Resultate. Die für die Messungen benutzte Substanz wurde aus guten Ausgangsprodukten*** nach Vordestillation mit Methanol wieder unter Zusatz von Methanol in einer Kolonne mit ca. 100 theoretischen Böden feindestilliert. Brechungsindex und Dampfdrucke dieses Produktes stimmten mit den besten Literaturwerten und mit einem aus dem mehrfach umkristallisierten *K*-Salz der *p*-Toluolsulfonsäure[5] gewonnenen Standardpräparat gut überein. Das Produkt wurde über *Na* aufbewahrt und zur Messung jeweils über *Na* abdestilliert. Bei der adsorptionschromatographischen Analyse trat keine merkbare Aufspaltung auf; die Schmelzanalyse[3] ergab eine Verunreinigung von weniger als 0,0005 im Molenbruch.

Anilin: Das Anilin, das als sehr gutes Ausgangsprodukt der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, vorlag, wurde bei ca. 40 Torr in einer Glasfüllkörperkolonne mit ca. 20 theoretischen Böden vordestilliert und in derselben Kolonne feindestilliert, unter Stickstoff in kleine dunkle Schliffflaschen mit Schliffhauben

---

* Um den unter Umständen erheblichen Methanolverbrauch herabzusetzen, wurde nur eine kleine Zwischenfraktion Methanol aufgegeben und dann dest. Wasser nachgefüllt; das Wasser wird stärker absorbiert und verdrängt das Methanol.

** Es empfiehlt sich bei Substanzen für Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen zur Reinheitsprüfung neben der Schmelzanalyse unter anderem besonders auch die Dampfdruckkurve heranzuziehen.

*** Toluol einer späteren Lieferung der Farbenfabriken Bayer ließ sich nicht so leicht durch azeotropische Destillation reinigen.

[3] F. D. Rossini, B. J. Mair und A. J. Streiff: Hydrocarbons from Petroleum, NY 1953.

[4] A. Weissberger Ed., Technique of Organic Chemistry, Vol. 1, Interscience Publ. NY 1949.

[4a] Idem, Vol. VII, NY 1955.

[5] J. Timmermans, Physico-Chemical Constants of Organic Compounds, Elsevier 1950.

(sogenannte Bromflaschen) abgefüllt und luftdicht verklebt. Die Flaschen wurden nur zum sofortigen Verbrauch geöffnet. — Das so gewonnene Anilin zeigte auch nach 1 Jahr keine merkbare Gelbfärbung. Es war ohne die geringste Trübung in Salzsäure 1 : 1 löslich (siehe[4], S. 441ff.). Das Produkt zeigte einen mit den besten Literaturwerten[5,6] übereinstimmenden Brechungsindex von $n_D^{20,0}$ = 1,58620. Bei der Titerstellung der Bromatlösung (vgl. Abschnitt 3), die auf

Tabelle 1. *Konstanten der benutzten Substanzen*

	t °C	Methylcyclohexan gemessen	Methylcyclohexan Literatur	Toluol gemessen	Toluol Literatur
n_D	20,0	1,42310	1,42305-12 [3] [4a] [5]	1,49685	1,49670-93 [3] [4a] [5]
	42,0	1,4121		1,4844	
p_0 Torr	60,00	203,1	202,9[3]	138,8	138,9[3]
	70,00	289,7	289,9	203,7	203,7
	80,00	404,6	404,5	291,3	291,2
	90,00	552,8	552,6	406,6	406,7
	100,02	740,7	740,6	556,9	556,7

Δn^D = ± 0,00005 = ± 0,3 · p_0 · Δt Temperaturfehler
Δp_0 = ± 0,1 Torr Ablesefehler Δt = ± 0,02 °C

höchstens 0,1 % genau auszuführen ist, folgte für das Anilin im Mittel eine Reinheit von 99,95 Mol-%. Die Schmelzanalyse[3] ergab einen Gehalt an Verunreinigungen von weniger als 0,0007 im Molenbruch. — Neuere bei [4a] zitierte Konstanten für Anilin dürften, zumal ein zu niedriger Brechungsindex (n_D^{20} = 1,58545) und gegenüber[6] zu hohe Dampfdrucke auf Verunreinigungen evt. Wassergehalt schließen lassen, einer Überprüfung bedürfen. — Die zur Auswertung der Meßdaten benutzten Anilindampfdrucke wurden einer Arbeit von Röck[6] entnommen; das dort verwendete Anilin hatte dieselben Konstanten wie das von uns benutzte. — Auch die gute Übereinstimmung der für diese Arbeit neu bestimmten oberen kritischen Entmischungstemperatur des Systems Methylcyclohexan—Anilin von + 39,8° ± 0,1 °C mit Literaturwerten (40,0 °C[7])* ist ein empfindlicher Nachweis für die Reinheit der beiden Substanzen.

* Der in Handbüchern z. B.[5] oft angegebene Wert von 41,0 °C von Hicks-Bruun und Bruun[8] erscheint schlechter, zumal auch andere Daten dieser Autoren sich nicht unwesentlich von moderneren Messungen unterscheiden [z. B. $n_{D,Mch}^{20}$ = 1,4234 (Lit. 1,4230—1,4231[5]), Siedetemperatur 100,8 (Lit. 1000,93—100,94 °C[5])].

[6] H. Röck, Z. physik. Chem. Neue Folge **4** (1955) 242.

[7] A. Schaarschmidt, H. Hofmeier und H. Leist, Z. angew. Chem. **43** (1930) 955.

[8] M. M. Hicks-Bruun and J. H. Bruun, nat. J. Res. Bur. Standards **8** (1932) 525.

III. Konzentrationsbestimmung

Die Konzentration der flüssigen Phase und der Dampfphase für $x_3'' > 0{,}05$ wurde über den Brechungsindex der Mischung bestimmt, der bei dem System Methylcyclohexan—Anilin wegen der Mischungslücke bei 42,0° C auf $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ und bei dem System Toluol—Anilin bei 20,00° C auf $\pm 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ gemessen wurde. Die Brechungsindex-Kurven der beiden Systeme wurden an ca. 16 eingewogenen Eichproben wie in[2] gemessen und rechnerisch interpoliert*. Die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung über den Brechungsindex betrug bei beiden Systemen je nach Konzentrationsbereich $\pm 0{,}5$ bis $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ im Molenbruch.

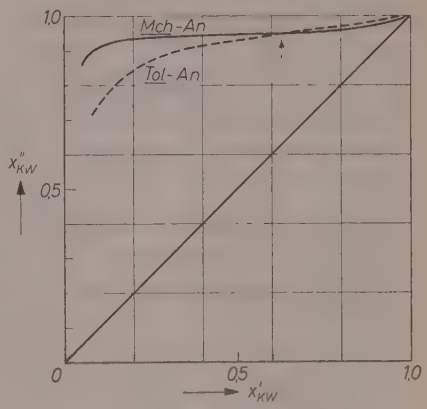


Abb. 2. Gleichgewichtskurven $x''_{KW} = f(x'_{KW})$ bei 90° C der Systeme Methylcyclohexan-Anilin und Toluol-Anilin

Wegen der großen Dampfdruckunterschiede der reinen Komponenten trat starke Anreicherung der Kohlenwasserstoffe in der Dampfphase ein; die Gleichgewichtskurven (Abb. 2) zeigen, wie gering der Anilingehalt des Dampfes durchweg ist. Die Anilinkonzentration im Dampf wurde deshalb durch Titration** auf ca. $\pm 0{,}2$ bis $0{,}5\,\%$ relativ bestimmt, wodurch Genauigkeiten im Molenbruch bis zu $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ erreicht

---

* Als Ansatz wurde benutzt $n_D = \sum_0^m k\ a_k' \cdot z^k\ (z = 2 \cdot x_i' - 1)$; die a_k' wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Günstig kann man auch die Abweichungen Δ der Brechungsindices von der Verbindungsgeraden der Werte für die beiden reinen Substanzen approximieren mit $\Delta = C \cdot x_i' \cdot x_j' \cdot \sum_0^m k\ \beta_k' \cdot z^k$.

** Die Methode der Konzentrationsbestimmung des Anilins durch Titration wurde bereits bei thermodynamischen Messungen benutzt[6,10,11].

[9] W. Jost und G. Schneider, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 51.

[10] J. L. Crützen, W. Jost und L. Sieg, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61** (1957) 230.

[11] H. Röck, Dissertation, Göttingen 1956.

werden konnten. Bei Titerstellungen mit reinem Anilin erhält man relative Genauigkeiten bis $\pm 0{,}1\,\%$ der titrierten Anilinmenge. Eine solche Genauigkeit war notwendig, da sich ein großer relativer Fehler der Anilinkonzentration im Dampf $\Delta x_3''$ stark auf f_3 und damit auf $\overline{\Delta G^E}$ auswirkt (siehe Fehlerbetrachtung).

Die benutzte Titrationsmethode (HOUBEN-WEYL[12]) beruht auf der jodometrischen Ermittlung des Bromverbrauchs bei der Bildung von Tribromanilin; sie gilt als genauste chemische Bestimmungsmethode des Anilins. Da Toluol unter diesen Bedingungen ebenfalls teilweise bromiert wird, mußte es vor der Titration aus schwefelsaurer Lösung abdestilliert werden; auch das Methylcyclohexan wurde vorsichtshalber und zur besseren Erkennbarkeit des Endpunktes abdestilliert. Für die Bromid—Bromat-Lösung wurde der aus der Bromateinwaage beim Ansetzen errechnete Titer mit dem Faktor verglichen, der sich bei der Titration mehrerer eingewogener Lösungen von reinem Anilin in Schwefelsäure ergab. Die beiden so erhaltenen Faktoren stimmten im Mittel besser als auf $\pm 0{,}0005$, also besser als auf Titriergenauigkeit, überein, was ein Beweis für die Reinheit des zu den Messungen benutzten Anilins und die Genauigkeit der Titrationsmethode ist.

IV. Auswertung der Messungen und Ergebnisse

In den Tab. 2 und 3 sind die Meßergebnisse für die beiden Systeme Methylcyclohexan(1)—Anilin(3) und Toluol(2)—Anilin(3) angegeben. Für beide Systeme liegen noch keine isothermen Gleichgewichtsmessungen vor; für Methylcyclohexan—Anilin existieren Messungen bei hohen Methylcyclohexankonzentrationen von RÖCK und SIEG[1] und RÖCK[11]. Zur Prüfung der Wirksamkeit von Zusatzkomponenten z.B. auch Anilin bei der extraktiven Destillation wurde das System Methylcyclohexan—Toluol verschiedentlich herangezogen[18,19].

Aus dem Totaldruck p und den Gleichgewichtsmolenbrüchen x_i' und x_i'' wurden die Aktivitätskoeffizienten f_i berechnet nach

$$f_i = e^{\varepsilon_i} \cdot \frac{x_i'' \cdot p}{x_i' \cdot p_{oi}} \qquad T \doteq \text{const.}$$

Hier ist ε_i die sogenannte Realgaskorrektur; unter Vernachlässigung eines Gliedes gilt (siehe z. B.[14])

$$\varepsilon_i = (B_i - \overline{V}_{oi}) \cdot (p - p_{oi}) + \Delta \cdot x_j''^2 \cdot p$$

mit $$\Delta = 2 \cdot B_{ij} - B_i - B_j.$$

---

[12] J. HOUBEN und TH. WEYL, E. Müller Ed.: Methoden der organ. Chem., Stuttgart 1958.

[13] H. RÖCK und W. SCHRÖDER, Z. physik. Chem. Neue Folge 9 (1956) 277.

[14] R. HAASE, Thermodynamik der Mischphasen, Springer 1956.

Tabelle 2. *Gleichgewichtsmessungen im System Methylcyclohexan(1)–Anilin(3).* (Abkürzungen am Ende der Tab. 3)

Nr.	x_1'	x_1''	p	f_1^+	f_3^+	$\lg f_1$	$\lg f_3$	$\overline{\Delta G^E}$	Δ	δ_1 %	δ_3 %	α_{1-3}
80,00 °C												
1	0,0755	0,9094	189,41	5,638	1,035	0,7576	0,0090	105,8	− 0,4	− 3,0	+ 0,2	122,9
2	0,1975	0,9445	292,13	3,453	1,129	0,5417	0,0425	227,9	+ 0,4	+ 3,1	− 0,7	69,1
3	0,2875	0,9505	319,16	2,607	1,238	0,4188	0,0817	288,5	+ 3,0	+ 3,1	− 0,6	47,6
4	0,3835	0,9544	333,37	2,050	1,377	0,3139	0,1271	321,0	− 2,5	+ 1,9	− 1,7	33,6
5	0,3850	0,9540	333,50	2,041	1,393	0,3120	0,1319	325,0	+ 1,1	+ 1,7	− 0,8	33,1
6	0,4875	0,9570	342,21	1,660	1,603	0,2219	0,1931	334,6	− 5,1	+ 0,5	− 0,8	23,4
7	0,5798	0,95820	348,59	1,423	1,936	0,1550	0,2746	331,5	− 0,7	− 0,2	0,0	16,6
8	0,5775	0,95815	348,45	1,428	1,927	0,1565	0,2725	332,0	− 0,6	− 0,5	0,0	16,7
9	0,7000	0,96066	357,18	1,211	2,615	0,0846	0,4047	291,8	+ 1,2	− 0,2	+ 1,2	10,5
10	0,7003	0,96066	357,05	1,210	2,617	0,0842	0,4050	291,3	+ 0,9	0,3	+ 1,2	10,4
11	0,7895	0,96423	365,53	1,103	3,468	0,0439	0,5272	235,2	+ 1,5	− 0,2	+ 1,6	7,19
12	0,7895	0,96402	365,31	1,102	3,486	0,0435	0,5296	235,5	+ 1,8	− 0,2	+ 2,2	7,14
13	0,9028	0,97547	382,25	1,020	5,386	0,0096	0,7176	126,7	+ 0,3	− 0,1	+ 1,4	4,28
14	0,9059	0,97579	382,96	1,019	5,501	0,0090	0,7267	123,6	+ 0,8	− 0,1	+ 2,2	4,19
90,00 °C												
1	0,0750	0,8873	247,73	5,241	1,033	0,7280	0,0065	100,7	+ 0,9	+ 2,1	0,0	97,1
2	0,1975	0,9313	383,16	3,268	1,123	0,5190	0,0378	220,6	+ 1,6	+ 2,6	− 0,3	55,1
3	0,1930	0,9307	381,48	3,328	1,121	0,5268	0,0374	219,0	+ 3,5	+ 3,0	− 0,1	56,1
4	0,2885	0,9399	423,64	2,496	1,225	0,4007	0,0745	280,1	+ 2,0	+ 1,9	− 0,4	38,6
5	0,2885	0,9401	423,67	2,497	1,221	0,4008	0,0730	278,4	+ 0,3	+ 1,9	− 0,7	38,7
6	0,3870	0,9450	445,83	1,969	1,369	0,2972	0,1219	315,2	− 2,3	+ 0,9	− 1,1	27,2
7	0,4855	0,9482	459,66	1,624	1,584	0,2130	0,1853	330,1	− 2,9	+ 0,2	− 0,9	19,4

Tabelle 2 *(Fortsetzung)*

Nr.	x_1'	x_1''	p	f_1^+	f_1^+	$\lg f_1$	$\lg f_3$	ΔG^E	Δ	δ_1 %	δ_3 %	$\alpha_{1\ 3}$
90,00 °C (Fortsetzung)												
8	0,4840	0,9484	459,52	1,629	1,573	0,2143	0,1821	328,4	4,5	+ 0,2	1,2	19,6
9	0,5750	0,9505	470,02	1,406	1,875	0,1499	0,2580	325,4	1,2	0,0	0,3	14,2
10	0,6995	0,95415	484,77	1,196	2,532	0,0795	0,3879	286,1	+ 2,0	0,0	+ 0,8	8,94
11	0,7010	0,95394	484,85	1,193	2,556	0,0784	0,3920	286,1	+ 2,8	0,0	+ 1,4	8,83
12	0,7890	0,95919	498,11	1,095	3,298	0,0409	0,5023	229,6	+ 2,0	0,0	+ 1,2	6,28
13	0,7883	0,95951	498,01	1,096	3,256	0,0413	0,4968	228,8	+ 0,6	+ 0,1	+ 0,2	6,36
14	0,9090	0,97400	523,75	1,015	5,122	0,0072	0,6926	115,6	+ 0,5	0,2	+ 2,3	3,75
15	0,9015	0,97285	521,85	1,018	4,923	0,0089	0,6754	123,8	+ 0,3	0,1	+ 1,3	3,91
16	0,9505	0,98362	535,80	1,005	6,072	0,0020	0,7656	66,1	+ 0,2	0,1	+ 2,2	3,13
100,02 °C												
1	0,0763	0,8615	316,84	4,828	1,032	0,6946	0,0048	98,0	+ 2,2	+ 7,3	0,3	75,3
2	0,1935	0,9170	492,31	3,150	1,101	0,5046	0,0273	204,3	1,6	+ 4,7	- 1,4	46,0
3	0,2886	0,9285	550,54	2,392	1,202	0,3834	0,0633	265,6	- 1,6	+ 1,9	1,1	32,0
4	0,2898	0,9282	551,13	2,383	1,211	0,3818	0,0667	269,7	+ 1,4	+ 1,8	0,5	31,7
5	0,3865	0,9343	583,70	1,905	1,358	0,2836	0,1153	307,8	+ 0,8	0,0	+ 0,2	22,6
6	0,3860	0,9342	583,95	1,906	1,360	0,2843	0,1159	308,8	+ 2,0	+ 0,1	+ 0,4	22,6
7	0,4880	0,9393	606,54	1,576	1,562	0,2011	0,1755	320,9	- 3,1	0,6	0,2	16,23
8	0,5760	0,94150	623,80	1,376	1,871	0,1415	0,2534	321,8	+ 3,2	0,8	+ 2,1	11,85
9	0,6990	0,94786	646,61	1,184	2,434	0,0757	0,3668	278,8	+ 0,8	0,0	+ 0,5	7,83
10	0,7875	0,95415	665,92	1,089	3,122	0,0384	0,4744	223,6	+ 0,1	0,2	+ 0,7	5,61
11	0,7883	0,95436	665,78	1,088	3,119	0,0380	0,4741	222,4	- 0,5	- 0,1	+ 0,1	5,61
12	0,9024	0,97053	700,62	1,017	4,596	0,0079	0,6410	119,0	- 0,2	- 0,1	+ 0,5	3,56
13	0,9024	0,97084	700,94	1,018	4,550	0,0084	0,6367	119,0	- 0,2	0,0	- 0,5	3,60

Tabelle 3. *Gleichgewichtsmessungen im binären System Toluol (2) – Anilin (3)*
(Abkürzungen am Ende der Tabelle)

Nr.	x_2'	x_2''	p	f_2^+	f_3^+	$\lg f_2$	$\lg f_3$	$\overline{\Delta G^E}$	Δ	δ_2 %	δ_3 %	α_{2-3}
80,00 °C												
1	0,1015	0,7722	72,39	1,889	1,025	0,2826	0,0086	58,8	− 0,6	− 6,0	+ 0,6	30,0
2	0,1983	0,8640	111,53	1,667	1,056	0,2271	0,0199	89,5	− 0,9	+ 0,2	− 0,1	25,7
3	0,2845	0,8989	139,31	1,510	1,094	0,1833	0,0346	124,2	+ 1,2	+ 0,9	− 0,4	22,4
4	0,4068	0,9271	170,03	1,330	1,166	0,1274	0,0611	142,3	− 0,1	+ 0,9	− 0,7	18,5
5	0,5035	0,9414	190,81	1,224	1,257	0,0906	0,0927	148,0	+ 1,5	+ 0,2	+ 0,3	15,8
6	0,5845	0,9517	206,93	1,155	1,343	0,0648	0,1209	142,3	− 0,1	+ 0,8	− 1,0	14,0
7	0,6970	0,96395	228,29	1,083	1,516	0,0362	0,1729	125,4	+ 0,4	+ 0,2	− 0,2	11,6
8	0,6955	0,96399	228,26	1,085	1,507	0,0370	0,1703	125,3	− 0,3	+ 0,3	0,7	11,7
9	0,7920	0,97380	245,54	1,036	1,727	0,0162	0,2289	97,6	− 1,0	0,0	+ 0,4	9,76
10	0,9028	0,98654	268,67	1,007	2,077	0,0035	0,3081	53,5	+ 0,2	− 0,1	+ 1,0	7,89
11	0,9028	0,98666	268,77	1,008	2,060	0,0039	0,3047	53,5	+ 0,2	0,0	+ 0,4	7,96
90,00 °C												
1	0,1018	0,7391	102,76	1,834	1,022	0,2716	0,0069	56,2	+ 0,2	2,5	+ 0,4	25,0
2	0,0998	0,7376	102,22	1,855	1,020	0,2760	0,0060	54,7	− 0,2	− 1,5	+ 0,2	25,3
3	0,1988	0,8425	155,91	1,624	1,049	0,2177	0,0162	93,5	− 0,4	+ 1,0	+ 0,3	21,6
4	0,1965	0,8425	155,79	1,643	1,045	0,2222	0,0145	91,1	+ 1,1	+ 1,5	− 0,1	21,6
5	0,2890	0,8852	195,50	1,472	1,084	0,1735	0,0294	118,0	− 0,3	+ 1,3	− 0,8	19,0
6	0,2873	0,8821	195,44	1,475	1,082	0,1744	0,0286	117,1	− 0,8	+ 1,5	− 0,8	18,6
7	0,4035	0,9149	236,50	1,318	1,155	0,1245	0,0554	138,4	+ 1,2	+ 0,9	− 0,3	15,9
8	0,4955	0,9312	264,13	1,220	1,233	0,0903	0,0824	143,4	+ 1,3	+ 0,2	− 0,2	13,8

Tabelle 3 *(Fortsetzung)*

Nr.	x_2'	x_2''	p	f_2^+	f_3^+	lg f_2	lg f_3	$\overline{\Delta G^E}$	Δ	δ_2 %	δ_3 %	α_{2-3}
90,00 °C (Fortsetzung)												
9	0,4915	0,9305	263,10	1,224	1,231	0,0917	0,0821	144,2	+ 1,8	+ 0,1	0,0	13,8
10	0,5900	0,9450	290,43	1,143	1,333	0,0611	0,1156	138,6	+ 0,2	+ 0,1	0,0	11,9
11	0,6935	0,95833	318,60	1,082	1,483	0,0362	0,1611	123,7	+ 0,8	0,0	− 0,1	10,2
12	0,6995	0,95922	319,77	1,078	1,485	0,0346	0,1617	120,9	− 1,0	+ 0,1	− 0,5	10,1
13	0,7980	0,97120	346,27	1,036	1,690	0,0170	0,2130	94,0	− 0,8	+ 0,1	− 1,5	8,53
14	0,9034	0,98500	375,79	1,007	1,997	0,0039	0,2880	52,1	0,0	0,0	0,0	7,02
15	0,9034	0,98510	375,99	1,008	1,985	0,0043	0,2853	52,2	+ 0,1	+ 0,1	− 0,6	7,07
16	0,9485	0,99175	389,30	1,001	2,136	0,0012	0,3164	29,0	− 0,5	− 0,8	+ 0,1	6,53
17	0,9525	0,99235	390,80	1,001	2,155	0,0012	0,3201	27,2	0,0	− 0,3	+ 0,3	6,47
100,02 °C												
1	0,1015	0,7048	142,33	1,773	1,016	0,2589	0,0039	50,8	+ 0,3	− 0,1	+ 0,1	21,1
2	0,0983	0,6969	138,98	1,767	1,015	0,2574	0,0035	48,6	− 0,3	− 0,4	0,0	21,1
3	0,2003	0,8185	212,15	1,556	1,046	0,2003	0,0137	87,2	− 0,5	− 0,4	0,0	18,0
4	0,2995	0,8723	274,10	1,432	1,084	0,1629	0,0273	115,9	+ 1,2	+ 1,8	− 0,5	16,0
5	0,4015	0,9023	321,36	1,295	1,140	0,1179	0,0481	129,9	− 0,9	+ 0,7	− 0,6	13,8
6	0,4895	0,9202	358,04	1,208	1,216	0,0867	0,0745	137,4	+ 0,8	+ 0,2	0,0	12,0
7	0,5855	0,9376	396,23	1,138	1,296	0,0599	0,1011	131,4	− 1,6	+ 0,3	− 1,0	10,6
8	0,6980	0,9537	436,94	1,071	1,455	0,0326	0,1501	116,2	− 0,5	+ 0,2	− 0,7	8,91
9	0,6990	0,95391	437,78	1,072	1,455	0,0330	0,1501	116,5	0,0	+ 0,3	− 0,7	8,91
10	0,7967	0,96734	473,93	1,032	1,654	0,0158	0,2044	92,4	+ 1,5	+ 0,2	0,0	7,56
11	0,9034	0,98355	515,42	1,007	1,907	0,0039	0,2648	49,7	− 0,2	0,0	− 0,2	6,39
12	0,9037	0,98351	515,44	1,006	1,918	0,0037	0,2674	49,6	− 0,2	0,0	0,0	6,36

Tabelle 3 *(Fortsetzung)*

t °C	p_{01}	p_{02}	p_{03}	B_1	B_2	B_3	$K_{T,1-3}$	$I_{T,1-3}$	$\alpha_{0\,1-3}$	$K_{T,2\,3}$	$I_{T,2\,3}$	$\alpha_{0\,2-3}$
80,00	404,6	291,3	17,90	−1420	−1380	−1750	22	−3,2	22,60	14,7	−2,9	16,27
90,00	552,8	406,6	29,20	−1340	−1300	−1700	29	+2,5	18,93	19,5	−0,2	13,92
100,02	740,7	557,1	46,00	−1260	−1220	−1650	37	+5,1	16,10	24,4	+2,2	12,11

p, p_{01}, p_{02} und p_{03} in Torr

$\overline{\Delta G^E}$, KT, I_T und Δ in cal/Mol

$\Delta = \overline{\Delta G^E}_{gemessen} - \overline{\Delta G^E}_{approximiert}$

B in cm³/Mol

$$\delta_i\,\% = \frac{\Delta f_i}{f_i} = (f_{i,\,gemessen} - f_{i,\,approximiert})/f_{i,\,approximiert}$$

$$\approx 2{,}3 \cdot (\log f_{i,\,gemessen} - \log f_{i,\,approximiert})\ \text{(in Prozent)}$$

Da keine Meßwerte vorliegen, mußten die B-Werte der 3 Substanzen nach einer Zustandsgleichung von REDLICH-KWONG[15] abgeschätzt werden. Bei den Berechnungen wurde für die Kohlenwasserstoffe $1{,}3 \cdot B_{\text{Redlich}}$, für Anilin $1{,}5 \cdot B_{\text{Redlich}}$ benutzt, da diese Näherung oft absolut genommen zu kleine B-Werte ergibt (vgl.[2], Fußnote S. 224). Das Glied $\Delta \cdot x_j''^2 \cdot p$ konnte nicht berücksichtigt werden, da keine Meßwerte vorliegen; sein Einfluß könnte nur für f_3 beträchtlich sein, da $0{,}9 < x''_{KW} < 1{,}0$ (vgl.[2], S. 231). In den Tabellen sind sowohl die mit der Realgaskorrektur versehenen Aktivitätskoeffizienten f_i wie auch die unkorrigierten f_i^+ angegeben.

Die Messungen wurden nach REDLICH und HERINGTON (vgl.[13]) auf thermodynamische Konsistenz geprüft. Es gilt

$$I^T = R.T. \int_0^1 \left(\ln f_i/f_j + \frac{\overline{\Delta V}}{R.T} \cdot \frac{dp}{dx_i'}\right) dx_i' = 0.$$

Bei sehr guten Messungen sollte $|I_T| \leqslant 3$ cal/Mol sein[13]. I_T wurde durch graphische Integration ermittelt* und für jede Isotherme am Ende der Tab. 3 zusammen mit dem Einfluß K_T der Realgaskorrektur** angegeben. Die Konsistenz ist überall — besonders im Vergleich mit der nur auf ca. 10 bis 20% genauen Realgaskorrektur — ausgezeichnet. Diese Konsistenzprüfung

* Das druckabhängige Glied war innerhalb der Meßgenauigkeit zu vernachlässigen.

** $K_T = R \cdot T \cdot \int_0^1 (\varepsilon_i - \varepsilon_j)\, dx_i'$.

[15] O. REDLICH and J. N. S. KWONG, Chem. Reviews **44** (1949) 505.

wurde ergänzt durch den Vergleich der Steigungen der log $f_i(x_i')$-Kurven über die DUHEM-MARGULES-Gleichung.

Aus den f_i wurden $\overline{\Delta G}^E$ ($\overline{\Delta G}^E = R.T. \Sigma x_i' \cdot \ln f_i$) und die Funktion Φ ($\Phi = \Delta G^E / A \cdot x_i' \cdot x_j'$, mit $A \approx 4 \cdot \overline{\Delta G}^E_{max}$ der mittleren Isotherme) berechnet, die durch orthogonale Polynome (P_y)[16] approximiert wurden*.

$$\overline{\Delta G}^E = A \cdot x'_{KW} \cdot x'_{An} \cdot \sum_0^m a_\nu \cdot P_\nu = A \cdot x'_{KW} \cdot x'_{An} \cdot \sum_0^m b_\nu \cdot x'^\nu_{KW}.$$

Die Koeffizienten a_ν und b'_ν sind für die beiden Systeme bei 80°, 90° und 100°C in Tab. 4 angegeben.

Tabelle 4

	Methylcyclohexan—Anilin A = 1320 cal/Mol			Toluol—Anilin A = 575 cal/Mol		
	80°	90°	100°	80°	90°	100°
a_0	+ 1,082	1,045	1,008	1,067	1,028	0,967
a_1	— 0,033	— 0,019	— 0,001	— 0,054	— 0,020	0,020
a_2	0,079	0,053	0,038	0,072	+ 0,058	0,027
a_3	— 0,014	— 0,010	— 0,011	— 0,018	— 0,015	(— 0,001)
a_4	(— 0,004)	(— 0,007)	(— 0,002)	(— 0,007)	(— 0,006)	(— 0,002)
b_0'	1,208	1,127	1,058	1,211	1,122	0,974
b_1'	— 0,819	— 0,546	— 0,430	— 0,876	— 0,670	— 0,141
b_2'	1,119	0,757	0,712	1,238	1,021	0,181
b_3'	— 0,394	— 0,269	— 0,305	— 0,505	— 0,422	

In den Tab. 2 und 3 sind für jeden Meßwert auch die Abweichungen der nach diesen Ausgleichsformeln berechneten $\overline{\Delta G}^E$-Werte von den gemessenen (Δ) angeführt. Die Übereinstimmung ist gut; auch im anilinreichen Konzentrationsbereich, wo die Meßfehler am größten sind (siehe unten), liegen die Abweichungen im allgemeinen innerhalb der Fehlergrenzen; die mittlere Abweichung beträgt beim System Methylcyclohexan—Anilin $\pm$ 2 cal/Mol, beim System Toluol—Anilin $\pm$ 0,8 cal/Mol. In den Tab. 2 und 3 sind auch die prozentualen Abweichungen (δ_i) der aus den Approximationsformeln berechneten f_i von den gemessenen für jeden Meßwert angeführt; sie bleiben im

* Zur Schematisierung dieser Methode[16], siehe[21].

[16] W. JOST and H. RÖCK, Chem. Engng. Sci. 3 (1954) 17.

[17] R. HAASE und W. JOST, Z. physik. Chem. Neue Folge 9 (1956) 300.

allgemeinen unterhalb der Meßfehler und betragen im Mittel beim System 1 — 3 $\pm$ 1,2%* und beim System 2 — 3 $\pm$ 0,7%**. Da die Messungen bei ΔG^E und folglich auch bei der Funktion Φ für jede Konzentration ein Linienelement (also zwei Größen ΔG^E und $\partial \overline{\Delta G^E}/\partial x_i'$) ergeben (vgl.[11]), ist die Übereinstimmung gemessener und ausgeglichener $\overline{\Delta G^E}$-Werte allein noch kein ausreichender Beweis für gute Approximation und Konsistenz.

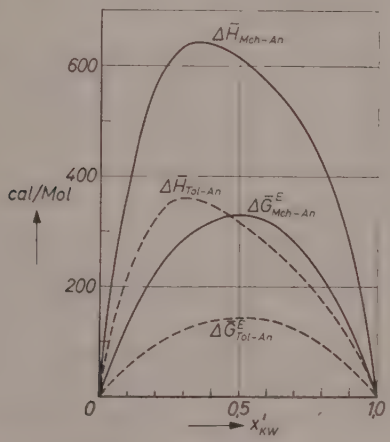


Abb. 3. Thermodynamische Funktionen $\overline{\Delta G^E}$ und $\overline{\Delta H}$ bei 90°C der Systeme Methylcyclohexan–Anilin (———) und Toluol–Anilin (— — —). (Es sind Ausgleichskurven gezeichnet)

Aus der Temperaturabhängigkeit der in Tab. 4 angegebenen Koeffizienten wurden $\overline{\Delta S^E}$ und $\overline{\Delta H}$ bei 90°C ermittelt.

$$T \cdot \overline{\Delta S^E_{90}} = A \cdot x'_{KW} \cdot x'_{An} \cdot \sum_0^m \alpha_\nu \cdot P_\nu = A \cdot x'_{KW} \cdot x'_{An} \cdot \sum_0^m \beta'_\nu \cdot x'^\nu_{KW}$$

$$\overline{\Delta H}_{90} = A \cdot x'_{KW} \cdot x'_{An} \cdot \sum_0^m \alpha'_\nu \cdot P_\nu = A \cdot x'_{KW} \cdot x'_{An} \cdot \sum_0^m \beta_\nu' \cdot x'^\nu_{KW}.$$

Die Koeffizienten sind in Tab. 5 angeführt. Die Genauigkeit dieser abgeleiteten Funktionen beträgt höchstens $\pm$ 10%.

---

* Ohne Punkt 1 und 2 der 100°-Isotherme.

** Hier betragen die Meßfehler $\pm$ 0,5 bis 2,0%.

Tabelle 5

	$T.\overline{\Delta S}^E$			$\overline{\Delta H}$	
	Mch—An	*Tol—An*		*Mch—An*	*Tol—An*
α_0	1,34	1,76	α_0'	2 ,39	2,79
α_1	— 0,54	— 1,32	α_1'	— 0,56	— 1,34
α_2	0,74	+ 0,83	α_2'	+ 0,80	0,89
β_0	2,62	3,91	β_0'	3,75	5,02
β_1	— 6,01	— 8,17	β_1'	— 6,45	— 8,61
β_2	+ 4,93	+ 5,53	β_2'	5,33	5,93

Tabelle 6. *Maximalwerte der thermodynamischen Funktionen*

	$\overline{\Delta G}^E_{80,\, x' = 0,5}$	$\overline{\Delta G}^E_{90,\, x' = 0,5}$	$\overline{\Delta G}^E_{100,\, x' = 0,5}$	$\overline{\Delta H}_{90,\, \max}$
Mch—An	339,6	333,3	324,4	650
Tol—An	146,5	142,2	136,4	360

(ausgeglichene Werte in cal/Mol, $\overline{\Delta G}^E_{0,5} \approx \overline{\Delta G}^E_{\max}$).

In Abb. 3 sind die Approximationskurven für $\overline{\Delta G}^E_{90}$ und $\overline{\Delta H}_{90}$ d beiden Systeme aufgetragen, die Maximalwerte sind in Tab. 6 a geführt.

V. Genauigkeit der Gleichgewichtsmessungen

Im folgenden soll der Einfluß von Fehlern bei der Bestimmu von p, p_{oi}, x_i', x_i'' und ε_i auf isotherme f_i- und $\overline{\Delta G}_E$-Werte und a die Konsistenzprüfung* untersucht werden.

Ein Totaldruckfehler Δp beeinflußt die innere Konsistenz nich Für f_i und $\overline{\Delta G}^E$ gilt $\Delta \ln f_i = \Delta f_i/f_i = \Delta p/p$ und $\Delta(\overline{\Delta G}^E) = R.T.\,\Delta p/$ Entsprechend ergibt sich bei einem Fehler von p_{oi} $\Delta \ln f_i = -\Delta p_{oi}/$ und $\Delta(\overline{\Delta G}^E) = -R \cdot T \cdot \left(x_i' \cdot \frac{\Delta p_{oi}}{p_{oi}} + x_j' \cdot \frac{\Delta p_{oj}}{p_{oj}}\right)$ bzw. $\Delta Q = -R \cdot T$ $\left(\frac{\Delta p_{oi}}{p_{oi}} - \frac{\Delta p_{oj}}{p_{oj}}\right)$. Da in den Ausdruck für f_i nur das Verhältnis p/p_{oi} ei geht, können sich eventuell einige Fehler (z. B. Eichfehler der Therm meter und der Kathetometerskala etc.) kompensieren.

Fehlern in der Totaldruckmessung und der Dampfdruckmessung d jeweiligen Kohlenwasserstoffs von $\pm 0,1$ bis 0,2 Torr entsprechen beim Syste Methylcyclohexan-Anilin Abweichungen der Aktivitätskoeffizienten von $\pm 0,$ bis 0,02% und der $\overline{\Delta G}^E$-Werte von $\pm 0,4$ bis 0,2 cal/Mol, beim System Tolu Anilin Abweichungen von $\pm 0,02$ bis 0,1% bzw. $\pm 0,2$ bis 0,8 cal/Mol. E Fehler von $\pm 0,1$ Torr im Dampfdruck des reinen Anilins ändert alle f_{An} u ca. $\pm 0,5$% und $\overline{\Delta G}^E$ im mittleren Konzentrationsbereich um ca. ± 2 cal/Mol.

* Anhand der Funktion $Q = R \cdot T \cdot \ln f_i/f_j = f(x)$.

Ein Temperaturfehler bei den Gleichgewichtsmessungen wirkt ich im allgemeinen nur auf den Druck aus; sein Einfluß auf den Trennfaktor, d. h. die Gleichgewichtskonzentrationen und die Realgaskorrektur, ist meist zu vernachlässigen.

Im allgemeinen ist die Ungenauigkeit der Konzentrationsbestimmung $\Delta x_i'$ und $\Delta x_i''$ die wichtigste Fehlerquelle. Für das System 1 — 3 ilt z. B. mit $x_1 = 1 - x_3$ und $\Delta x_3 = -\Delta x_1$

$$\Delta \ln f_1 = \Delta f_1/f_1 = \Delta x_1''/x_1'' - \Delta x_1'/x_1'; \Delta \ln f_3 = \Delta f_3/f_3 = -\Delta x_1''/(1-x_1'') + \Delta x_1'/(1-x_1').$$

Für die Konsistenz folgt

$$\Delta Q = R \cdot T \cdot \left(\frac{1}{x_3''} \cdot \frac{\Delta x_1''}{x_1''} - \frac{1}{x_3'} \cdot \frac{\Delta x_1'}{x_1'}\right).$$

Die relativen Konzentrationsfehler werden durch die Vorfaktoren $/x_3$ vergrößert. Die Kurve $Q = f(x_i')$ ist also sehr gut zur Überprüfung besonders der Konzentrationsmessung geeignet, während Totaldruckfehler überhaupt nicht eingehen und Temperaturfehler ich mehr oder weniger kompensieren können.

Dagegen ergibt sich für $\overline{\Delta G}^E$ durch Differentiation und Zusammenassung

$$\Delta(\overline{\Delta G}^E) = R \cdot T \cdot \left(\Delta x_1' \cdot \ln \frac{f_1}{f_3} + \frac{x_1'}{x_3''} \cdot \frac{x_1''}{x_1''} \cdot \frac{\Delta x_1''}{x_1''}\right), \qquad (1)$$

d. h. der Konzentrationsfehler von $\overline{\Delta G}^E$ fällt nur ins Gewicht bei hohen Trennfaktoren $\left(|x_1' - x_1''| \text{ und } \left|\frac{1}{x_1'' \cdot x_3''}\right| \text{ groß}\right)$ und bei hohen Aktivitätskoeffizienten an den Rändern. Meistens dürfte der Einfluß des 2. Gliedes der Beziehung (1) überwiegen; daher ist hohe relative Genauigkeit der Dampfkonzentration besonders wichtig. Die genausten $\overline{\Delta G}^E$-Werte erhält man also bei Systemen mit einem Azeotrop (für das Azeotrop ist $x_1' - x_1'' = 0$); hier resultiert der Hauptfehler von $\overline{\Delta G}^E$ aus den Fehlern von Druck, Temperatur und Realgaskorrektur.

In Tab. 7 sind für die beiden Systeme das 1. und 2. Glied der Beziehung (1) bei 90 °C getrennt in cal/Mol angegeben

$$\left(\Delta x_{KW}' = \pm 0{,}001, \ \frac{\Delta x_{An}''}{x_{An}''} = \pm\ 0{,}005\right).$$

Man sieht, wie stark sich die hohen Trennfaktoren besonders im anilinreichen Konzentrationsbereich (siehe Tab. 2 und 3) auf die Genauigkeit von $\overline{\Delta G}^E$ auswirken, obwohl die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung in der Dampfphase sehr hoch ist; höchste Genauigkeit wird bei hohen Kohlenwasserstoffkonzentrationen erreicht.

Tabelle 7

	x'_{KW}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Meth.–	1. Glied	0,6	0,4	0,25	0,1	0,0	0,1	0,25	0,4	0,6
Anil	2. Glied	3,2	2,8	2,5	2,1	1,7	1,3	0,9	0,6	0,25
Tol.–	1. Glied	0,5	0,3	0,2	0,1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,5
Anil	2. Glied	2,5	2,8	2,2	2,1	1,8	1,3	1,0	0,7	0,3

Die durch die Realgaskorrektur bewirkte Änderung δf_i der Aktivitätskoeffizienten betragt $\delta f_i / f_i = \varepsilon_i$. B war für alle 3 Substanzen negativ; damit bestimmt allein $p-p_{ci}$ das Vorzeichen der Realgaskorrektur. Da kein Azeotrop existiert, ergab sich $\varepsilon_{KW} > 0$ d. h. $f_{KW} > f^{-}_{KW}$ und $\varepsilon_{An} < 0$ d. h. $f_{An} < f^{-}_{An}$. Die entsprechende Änderung der Funktion Q ist $\delta Q = R \cdot T \cdot (\varepsilon_{KW} - \varepsilon_{An})$; hierbei ist $\varepsilon_{KW} - \varepsilon_{An} \approx \text{const} \neq f(x_{KW}')$. Da ε_{KW} und ε_{An} verschiedenes Vorzeichen haben, addieren sich in diesem Fall die Realgaskorrekturen: die Konsistenzkurve ist also auch gut zur Überprüfung der Genauigkeit der Realgaskorrektur geeignet. Am Ende von Tab. 3 ist u. a. jeweils der Anteil K_T der Realgaskorrektur am Konsistenzintegral angegeben ($K_T = R \cdot T \cdot \int_0^1 (\varepsilon_{KW} - \varepsilon_{An}) \cdot dx'_{KW}$. Wegen der Verschiedenheit der Vorzeichen von ε_i kompensieren sich die Realgaskorrekturen bei $\overline{\Delta G^E}$ nach $\delta(\overline{\Delta G^E}) = R \cdot T \cdot (x'_{KW} \cdot \varepsilon_{KW} - x'_{An} \cdot \varepsilon_{An})$ mehr oder weniger.

Fehler der Realgaskorrektur $\Delta\varepsilon$ gehen entsprechend ein. Ein Fehler der Realgaskorrektur von nur 10% verfälscht beim System Methylcyclohexan–Anilin z. B. alle f_3 im Mittel um etwa $\pm 0{,}2\%$ und $\overline{\Delta G^E}$ um ca. $\pm 0{,}8$ cal Mol, beim System Toluol–Anilin um ca. $\pm 0{,}4\%$ bzw. $\pm 0{,}8$ cal/Mol.

Zusammenfassend wird für das System Methylcyclohexan–Anilin der mittlere Fehler von $\overline{\Delta G^E}$ auf ca. ± 2 cal Mol, der Aktivitätskoeffizienten auf $\pm 0{,}5\%$ (bis 1% an den Rändern), beim System Toluol–Anilin auf ca. $\pm 0{,}5\%$ (bis 1,0%) bzw. ± 1 bis 2 cal Mol geschätzt.

VI. Diskussion der Ergebnisse

Die isothermen Gleichgewichtskurven $x''_{KW} = f(x'_{KW})$ der Systeme Methylcyclohexan–Anilin und Toluol–Anilin schneiden sich (siehe Abb. 2); am Schnittpunkt ist $\alpha_{1-3} = \alpha_{2-3}$, die Trennfaktorkurven

Tabelle 8. *Konzentrationen der Schnittpunkte der Gleichgewichtskurven $x''_{KW} = f(x'_{KW})$ der Systeme Methylcyclohexan-Anilin und Toluol-Anilin bei 80°, 90° und 100° C*

t °C	x'_{KW}	x''_{KW}	$\alpha_{1-3} = \alpha_{2-3}$
80,00	0,652	0,9594	12,6
90,00	0,637	0,9516	11,2
100,02	0,621	0,9430	10,1

schneiden sich also bei derselben Konzentration. Diese Konzentrationen x'_{KW} und x''_{KW} sind in Tab. 8 für die 3 Isothermen angegeben.

Die geringe Mischbarkeit im System Methylcyclohexan-Anilin (obere kritische Entmischungstemperatur + 39,8 °C) bewirkt den nahezu horizontalen Verlauf der Gleichgewichtskurve dieses Systems im mittleren Konzentrationsbereich und damit den Schnittpunkt mit der Gleichgewichtskurve des Systems Toluol-Anilin (siehe Abb. 2).

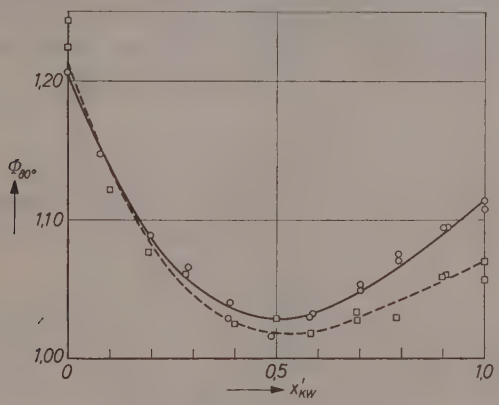


Abb. 4. Funktion $\Phi = \dfrac{\overline{\Delta G}^E}{A \cdot x_{KW}' \cdot x_{An}'} = f(x'_{KW})$ der Systeme Methylcyclohexan Mch–Anilin (———) und Toluol–Anilin (— — — —) bei 80 °C
Methylcyclohexan–Anilin: ⊙ = Meßpunkte, ---- = Ausgleichskurve, A = 1320 cal/Mol
Toluol–Anilin: ⊡ = Meßpunkte, — — — — = Ausgleichskurve, A = 575 cal/Mol

Alle Aktivitätskoffizienten f_i der beiden Systeme sind erwartungsgemäß größer als 1 und damit alle Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz positiv. Entsprechend sind auch alle $\overline{\Delta G}^E$-Werte größer als 0; alle $\overline{\Delta G}^E$-Kurven sind ziemlich symmetrisch und frei von Wendepunkten. Der hohe $\overline{\Delta G}^E_{max}$-Wert des Systems Methylcyclohexan–Anilin war wegen der Mischungslücke zu erwarten*. Auffallend ähnlich ist der Verlauf von $\Phi = f(x'_{KW})$ der beiden Systeme in Abb. 4**;

* Für den einfachen Ansatz $\overline{\Delta G}_E = A \cdot x_i' \cdot x_j'$ tritt Entmischung bei $A/R \cdot T > 2$ auf; im vorliegenden Fall ist $A/R \cdot T = 1{,}85$ für 90 °C.

** Die Punkte bei $x'_{KW} = 0{,}0$ und 1,0 sind aus Meßwerten am Rande unter Verwendung der ebenfalls gemessenen Steigungen der Φ-Kurve (siehe oben) in diesen Punkten quadratisch extrapoliert.

besonders interessant ist der nahezu lineare Anstieg bzw. flacherwerdende Verlauf für hohe KW-Konzentrationen.

Auch alle $\overline{\Delta H}$- und $T \cdot \overline{\Delta S^E}$-Werte sind positiv und von vernünftiger Größe; dies folgt aus dem Vergleich mit ähnlichen Systemen wie Cyclohexan—Anilin und Benzol—Anilin[20] bei tieferen Temperaturen. $\overline{\Delta H}_{\max}$ ist jeweils ungefähr $2 \cdot \overline{\Delta G}^E_{\max}$, d. h. $T \cdot \overline{\Delta S}^E_{\max} \approx \overline{\Delta G}^E_{\max}$; das Maximum der $\overline{\Delta H}$-Kurven bei 90 °C ist bei beiden Systemen etwas nach höheren Anilingehalten verschoben.

Aus den Konsistenzkurven $\ln f_i/f_j = f(x_i')$ kann man $\lim\limits_{x_3' \to 1} \log_{10} f_{KW}$ ermitteln. Es ergibt sich $\lim\limits_{x_3' \to 1} f_{Mch} = 7{,}16$ und $\lim\limits_{x_3' \to 1} f_{Tol} = 2{,}11$, so daß für 90 °C mit $\alpha_0 = 1{,}36$ folgt $\lim\limits_{x_3' \to 1} \alpha_{1-2} = \frac{p_{01}}{p_{02}} \cdot \lim\limits_{x_3' \to 1} \frac{f_1^-}{f_2^+} = 4{,}6$. Die Benutzung von Anilin als Zusatzkomponente bei der Trennung von Methylcyclohexan—Toluol durch extraktive Destillation erscheint also aussichtsreich (vgl. FENSKE u.a.[18], UPDIKE u.a.[19]).

Herrn Prof. Dr. W. JOST danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge bei ihrer Ausführung. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Messungen durch Sachbeihilfen, der Verband der Chemischen Industrie durch die vorübergehende Gewährung eines Stipendiums.

[18] M. R. FENSEKE, C. S. CARLSON and D. QUIGGLE, Ind. Engng. Chem. **39** (1947) 1322.

[19] O. L. UPDIKE, W. M. LANGDON and D. B. KEYES, Trans. Amer. Inst. chem. Engng. **41** (1945) 717.

[20] K. MERKEL, Dissert., Halle 1940; zit. bei STAUDE, Physik.-chem. Taschenbuch, Leipzig 1945.

[21] G. SCHNEIDER, Dissertation, Göttingen 1959.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 183—205 (1960)

Tieftemperaturabsorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektren der Monohydroxyacridine, ein Beitrag zu deren Tautomerie und zum Bindungsproblem des Acridons und 9-Aminoacridins

Von

VALENTIN ZANKER und ARNOLD WITTWER

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
München

Mit 11 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 9. 10. 59)

Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit werden die Tieftemperaturabsorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektren der Monohydroxyacridine gezeigt und deren Banden nach dem PLATTschen Elektronenmodell zugeordnet. Die Spektren dieser Verbindungen werden mit den in einer vorhergehenden Arbeit untersuchten Monoaminoacridinspektren verglichen. Dabei erweisen sich die Hydroxyacridine als gute Übergangsglieder zwischen dem Grundkörper Acridin und den Aminoacridinen, wodurch die gegebene Klassifizierung gefestigt wird. Die Aminoacridinbasen und die Hydroxyacridinanionen zeigen sehr ähnliche Absorptionsbilder. Daraus kann auf die fast gleiche Donatorwirkung der NH_2-Gruppe und des O^--Substituenten auf den Grundchromophor geschlossen werden.

Die anomal tiefe Farbe der Neutralformen der 1- und 3-Hydroxyacridine kann durch den Vergleich mit den Aminoacridinkationen auf ein tautomeres Gleichgewicht zwischen einer langwellig absorbierenden Betainform und einer Oxyform zurückgeführt werden. Die Anteiligkeit der Betainform am tautomeren Gleichgewicht wird ermittelt.

Im zweiten Teil werden 9-substituierte Acridine untersucht und durch Vergleich mit den Spektren des Acridonanions und der 9-Dimethylaminoacridinbase die Aminoform für das 9-Aminoacridin nachgewiesen. Die anomale Veränderung der Spektren von 9-Aminoacridin und Acridon bei der Salzbildung wird durch die besondere Stabilität, d. h. durch die tiefe Lage der Grundzustände des 9-Aminoacridinkations und Acridons gedeutet.

Einleitung und Problemstellung

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit[1] untersuchten wir neben verschiedenen Diaminoacridinen auch die vier isomeren, unsymmetrisch substituierten Monoaminoacridine bei der Temperatur des flüssigen O_2. Dabei wurden die Elektronenbanden der Spektren nach dem von PLATT[2] für die aromatischen Kohlenwasserstoffe angegebenen Elektronenmodell klassifiziert. In Erweiterung dieser Untersuchungen erschien es uns wertvoll, auch die Spektren der entsprechenden Hydroxyacridine in die Betrachtungen mit einzubeziehen. Diese Verbindungen wurden schon früher von ALBERT und SHORT[3] sowie PERKAMPUS und RÖSSEL[4] bei Normaltemperatur im Sichtbaren und UV spektroskopisch vermessen. Untersuchungen der Lichtabsorption bei Tieftemperatur und Fluoreszenzpolarisationsgradmessungen ließen jedoch auch hier noch einen tieferen Einblick in die Eigenarten der Spektren dieser OH-substituierten Acridine und eine weitere Sicherung der bisher erzielten Ergebnisse erwarten.

Ein anderes, in verschiedenen Arbeiten[5,6,7,8,8a] schon ausführlich diskutiertes Problem, stellen bei den Acridinen die Deutung der Spektren des Acridons und des 9-Aminoacridins dar. Während sich beim Acridon in neuerer Zeit alle Forschergruppen dafür aussprechen, daß die Betainform die Eigenschaften der Neutralform richtig wiedergibt, konnte beim 9-Aminoacridin noch keine endgültige Klärung der Frage erreicht werden, ob eine Amino-, Imino- oder Betainform vorliegt. Es erschien daher lohnend, auch hier einen Beitrag zur endgültigen Lösung dieses Problems zu liefern.

---

[1] A. WITTWER und V. ZANKER, Z. physik. Chem. Neue Folge (im Druck).

[2] H. B. KLEVENS and J. R. PLATT, J. chem. Physics **17** (1949) 470. — J. R. PLATT, J. chem. Physics **17** (1949) 484.

[3] A. ALBERT and L. N. SHORT, J. chem. Soc. [London] (1945) 760.

[4] H. H. PERKAMPUS und TH. RÖSSEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 1102; **62** (1958) 94.

[5] A. W. KARJAKIN, A. M. GRIGOROVSKIJ und N. G. JAROSLAVSKIJ, Dokl. akad. nauk, SSSR **67** (1949) 679.

[6] A. W. KARJAKIN und A. W. SCHABLJA: Dokl. akad. nauk, SSSR **116** (1957) 969.

[7] H. KOKOBUN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62** (1958) 599.

[8] A. I. GUREVITSCH und JU. N. SCHEJNKER, Zurnal fiziceskoj chimii **33** (1959) 883.

[8a] L. W. LEWSCHIN und A. P. HOWANSKIJ: Molekülspektroskopikertagung 1957, Universität Lemberg, I. Teil, S. 240.

Meßergebnisse und Diskussion

1. Unsymmetrisch substituierte Monohydroxyacridine

a) Zuordnung der Banden: Die Abb. 1 bis 4 zeigen die Tieftemperaturspektren der 3 prototropen Formen (Neutralform, Anion, Kation) der vier isomeren, unsymmetrisch substituierten Monohydroxyacridine. Das Spektrum der Neutralform des 3-Isomeren (Abb. 3) konnte nur durch Zusatz von wenig *NaOH* erhalten werden, da bei Tieftemperatur schon in neutraler alkoholischer Lösung das

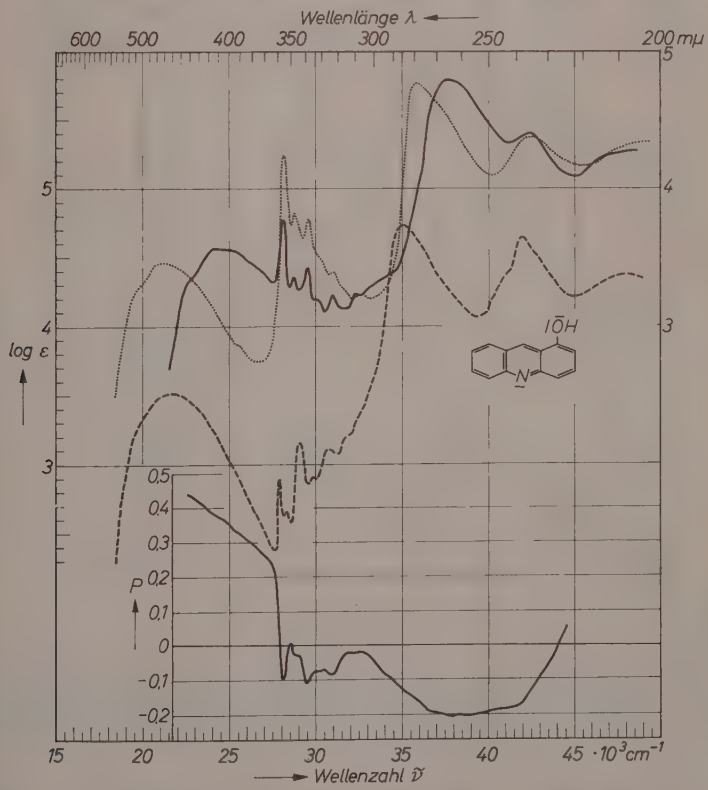


Abb. 1. Absorptionsspektrum der Neutralform des 1-Oxyacridins (———), des Kations (·····) und des Anions (– – –). Fluoreszenzpolarisationsspektrum der Neutralform (———). Ordinate rechts für Neutralform und Kation, links für das Anion. Konzentration = 10^{-3} m; Lösungsmittel = Äthanol 96%; Temperatur = −183°

Kation vorliegt. Das erhaltene Spektrum stellt dabei ein Mischspektrum von 2 im tautomeren Gleichgewicht befindlichen Formen der Base dar, auf das später noch eingegangen wird. Die Banden

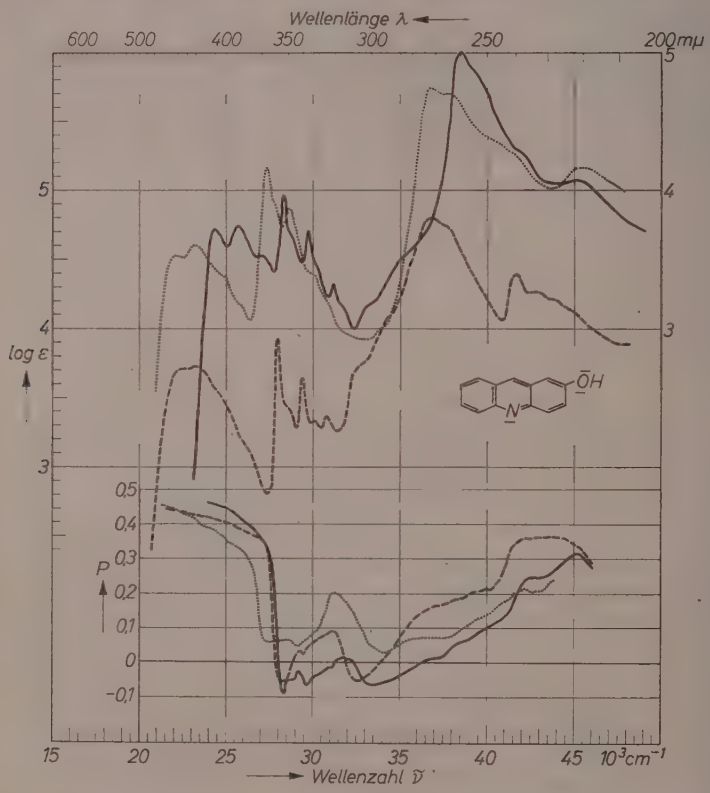


Abb. 2. Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektrum der Neutralform des 2-Oxyacridins (——), des Kations (·····) und des Anions (– – –). Ordinate rechts für Neutralform und Kation, links für das Anion. Konzentration = 10^{-3} m; Lösungsmittel = Äthanol 96%; Temperatur = —183°

der einzelnen Formen lassen sich im Tieftemperaturspektrum gut voneinander trennen.

Die längstwelligen ^1L_a- und ^1L_b-Banden wurden schon von PERKAMPUS und RÖSSEL[4] an Hand der Normaltemperaturspektren nach PLATT klassifiziert. Diese Zuordnung stimmt mit unseren Betrach-

tungen völlig überein. Wir haben zusätzlich noch die ^1B_b-Banden ermittelt und die Gesamtergebnisse in Tab. 1 zusammengefaßt. Darin sind Lage (in cm $^{-1}$) und Intensität (in log ε) der Banden sowie deren

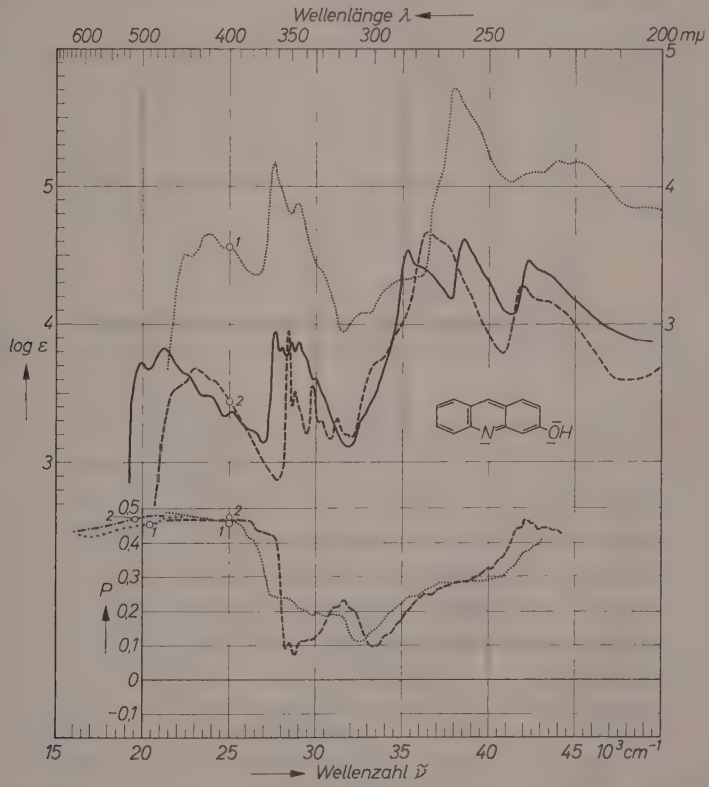


Abb. 3. Absorptionsspektrum des Gemisches der Neutralformen des 3-Oxyacridins (———), des Anions (– – –) und des Kations (·····). Fluoreszenzpolarisationsspektrum des 3-Oxyacridinanions (- - -) und des Kations (·····) mit variabler bzw. mit konstanter Erregerwellenlänge (+ + + und —·—·—). Ordinate links für Gemisch der Neutralformen und Anion, rechts für das Kation. Konzentration = 10^{-3} m; Lösungsmittel = Äthanol 96%; Temperatur = —183°

Polarisationsgrad aufgetragen. Bei der 3-Hydroxyacridinbase sind die Intensitätswerte direkt aus dem Spektrum entnommen. Wegen der beiden nebeneinander vorliegenden Formen sind die absoluten

Intensitätswerte für die einzelnen Formen zu niedrig. Untereinander sind sie aber in ihren Relativwerten vergleichbar.

b) Vergleich der Hydroxy- mit den Aminoacridinen: In den Abb. 5 und 6 sind die schematisch dargestellten Absorptionsspektren aller

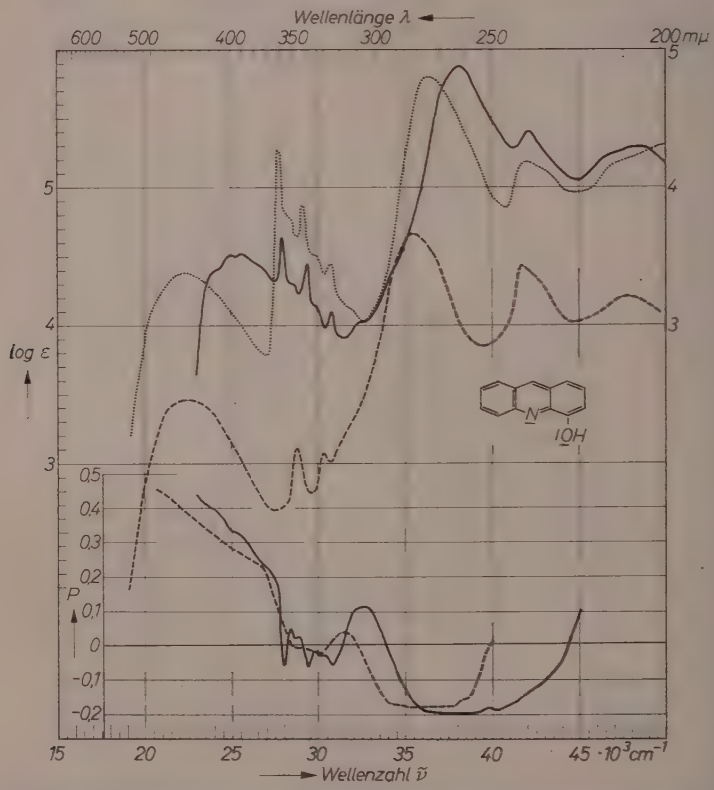
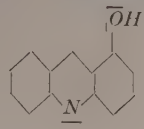
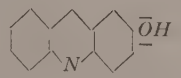
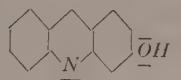
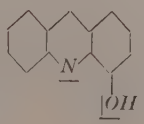


Abb. 4. Absorptionsspektrum der Neutralform des 4-Oxyacridins (——), des Kations (·····) und des Anions (– – –). Fluoreszenzpolarisationsspektrum der Neutralform des 4-Oxyacridins (——) und des Anions (– – –). Ordinate rechts für Neutralform und Kation, links für das Anion. Konzentration = 10^{-3} m; Lösungsmittel = Äthanol 96%; Temperatur = —183°

untersuchten Formen der Amino- und Hydroxyacridine denen des Grundkörpers gegenübergestellt. Die Daten der Aminoacridine und des Acridins sind den in der vorausgegangenen Arbeit dargestellten Spektren entnommen. Für die Reihenfolge der Anordnung war

Tabelle 1. *Übersicht der Lage und Intensität der* ^1L_a-, ^1L_b- *und* ^1B_b-*Banden der Neutralform, des Kations und Anions des 1-, 2-, 3- und 4-Oxyacridins*

		^1L_a		^1L_b			^1B_b		
		$\tilde{\nu}(0-0)$	log ε	$\nu(0-0)$	log ε	P	$\tilde{\nu}(0-0)$	log ε	P
	Kation	21000 (0 — 1)	3,45	28100	4,25	—	35800	4,8	—
	Base	24200 (0 — 1)	3,55	28100	3,75	−0,10	37600	4,8	−0,21
	Anion	21700 (0 — 1)	3,5	27900	2,9	—	35000	4,75	—
	Kation	22100	3,55	27300	4,15	+0,06	36750	4,75	+0,07
	Base	24300	3,7	28350	4,0	−0,09	38450	5,0	+0,06
	Anion	22300	3,7	27950	3,95	−0,05	36750	4,80	+0,17
	Kation	22450	3,50	27600	4,2	+0,24	38000	4,70	+0,28
	Base	23800	(3,60)	28550	(3,9)	—	38450	4,60	—
	Zwitterf.	19950	(3,75)	27650	(3,95)	—	35200	4,55	—
	Anion	21800	3,50	28450	3,95	+0,09	36450	4,7	+0,25
	Kation	22300 (0 — 1)	3,4	27750	4,30	—	36400	4,8	—
	Base	25000 (0 — 1)	3,5	27950	3,65	−0,06	38100	4,9	−0,21
	Anion	22500 (0 — 1)	3,45	28850	3,1	−0,01	35300	4,65	−0,18

zunächst die Stellung der Substituenten ausschlaggebend. Zudem wurden die Kationen mit dem Proton am Ring-*N*-Atom von den Neutralformen mit dem Elektronenpaar am Zentralstickstoff getrennt. Durch diese Anordnung ist der Einfluß der verschiedenen Substituenten am gleichen Grundchromophor am besten zu beobachten.

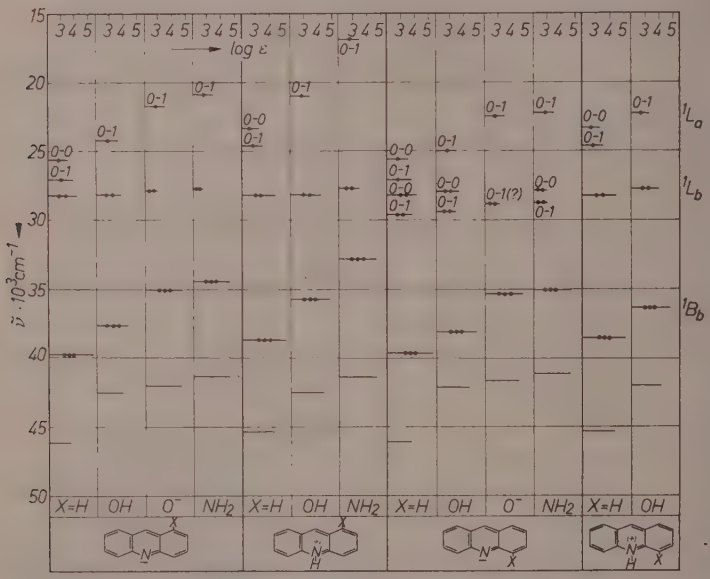


Abb. 5. Übersicht der Bandenlagen und Intensitäten der Base und des Kations des Acridins und des 1- und 4-Aminoacridins, sowie der Neutralform, des Kations und Anions des 1- und 4-Oxyacridins

Bei den Spektren der Neutralformen der Hydroxyacridine fällt nun zunächst auf, wenn vom anomal sich verhaltenden 3-Hydroxyacridin abgesehen wird, daß sie dem des Acridingrundkörpers wesentlich ähnlicher sind als denen der Aminoacridine. Die entsprechenden Banden liegen immer zwischen denen des Acridins und des Aminoacridins. Auch die Intensitäts- und Polarisationsgradänderungen zeigen einen Gang in gleicher Richtung. Diese stufenweise Veränderung aller Banden des Acridinspektrums mit stärker werdendem Auxochrom kann als eine weitere Bestätigung für unsere Klassifizierung angesehen werden. Durch die Anlagerung eines Protons am Ringstickstoff der Hydroxyacridine werden ähnliche Veränderungen

der Spektren hervorgerufen wie beim Acridin und den Aminoacridinen. Am auffälligsten ist der bathochrome Einfluß, der auf die ^1L_a-Bande ausgeübt wird. Dieser ist auch visuell an der Farbvertiefung gut zu erkennen. Auch bei den Kationen ist der wesensgleiche, aber graduell verschiedene Einfluß von NH_2- und OH-Gruppe auf den Grundchromophor festzustellen.

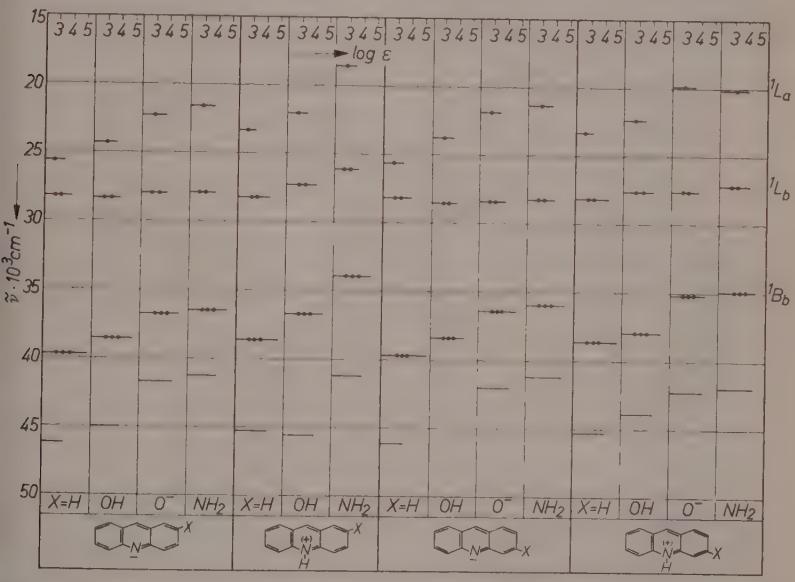


Abb. 6. Übersicht der Bandenlagen und Intensitäten der Base und des Kations des Acridins und des 2- und 3-Aminoacridins, sowie der Neutralform, des Kations und Anions des 2- und 3-Oxyacridins

Im Gegensatz zu den Aminoacridinen sind die Hydroxyacridine befähigt, im alkalischen Medium unter Ablösung eines Protons von der OH-Gruppe Anionen zu bilden. Dabei ist wie bei der Kationenbildung eine Farbvertiefung der Lösung festzustellen. Bei der Betrachtung der Spektren dieser Anionen fällt die sehr große Ähnlichkeit mit den Spektren der entsprechenden Aminoacridinbasen auf. Nicht nur die Lage der Banden, sondern auch deren Feinstruktur und Form weisen bei allen Isomeren eine so große Verwandtschaft auf, daß man auf sehr ähnliche π-Elektronenzustände in den jeweils entsprechenden Molekeln schließen muß. Dieser Befund steht im besten Einklang mit

der von PESTEMER und BRÜCK[9] angegebenen annähernden Äquivalenz von NH_2- und O^--Substituent als Auxochrom.

c) Tautomerie beim 1- und 3-Hydroxyacridin: Die neutralen Lösungen des 1- und 3-Hydroxyacridins sind anomal tief gefärbt. Wie

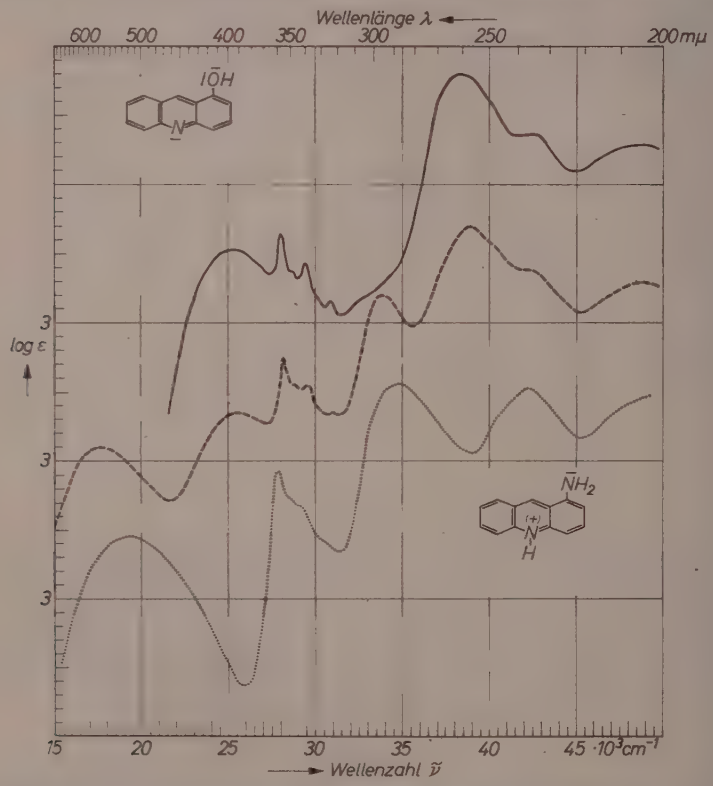


Abb. 7. Absorptionsspektrum der Neutralform des 1-Oxyacridins in 96%igem (——) und in 10%igem Äthanol (– – –); Absorptionsspektrum des 1-Aminoacridinkations in Wasser (·····). Konzentration = 10^{-4} m; Temperatur = 20°. Ordinatenmaßstab jeweils um eine log Einheit versetzt

schon ALBERT und SHORT[3] zeigen konnten, wird die längstwellige Absorptionsbande durch eine Steigerung des Wassergehaltes erhöht. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen an den Neutralformen dieser beiden Oxyacridine in reinem und verdünntem Äthanol sind in den

[9] M. PESTEMER und D. BRÜCK, Houben-Weyl Bd. 3/2, IV. Aufl. S. 754ff.

Abb. 7 und 8 dargestellt. In diesen Abbildungen sind auch die Kationspektren der entsprechenden Aminoacridine aufgetragen, womit ein spektroskopischer Nachweis der Konstitution des anomal tiefgefärbten Oxyacridins gesichert werden soll.

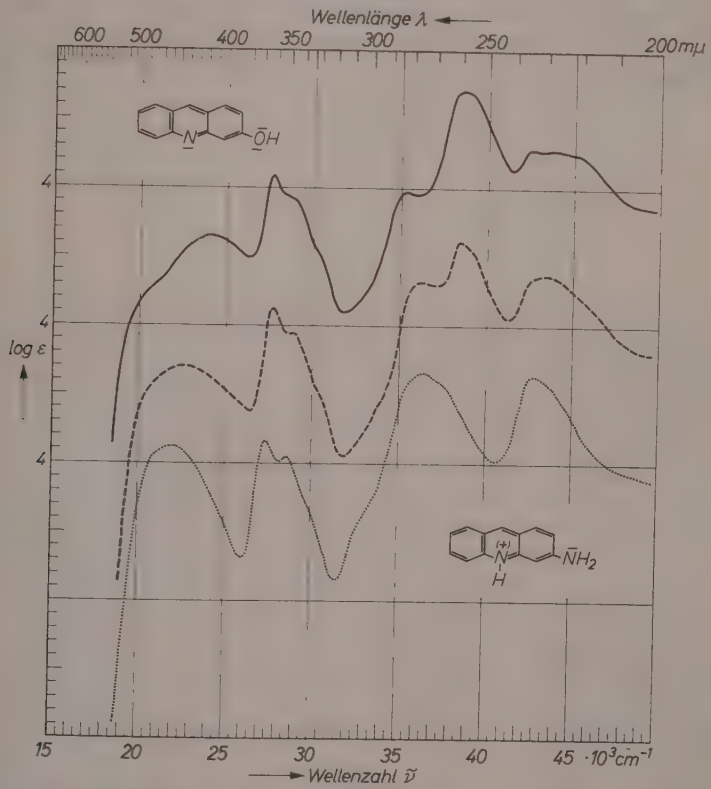
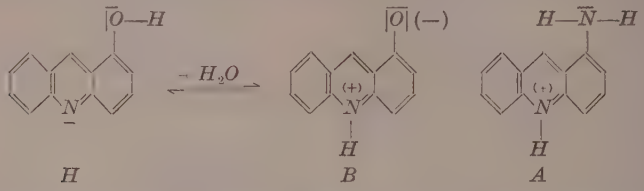


Abb. 8. Absorptionsspektrum der Neutralform des 3-Oxyacridins in 96 %igem (——) und in 20 %igem Äthanol (– – –); Absorptionsspektrum des 3-Aminoacridinkations in 20 %igem Äthanol (·····). Konzentration = 10^{-4} m; Temperatur = 20°. Ordinatenmaßstab jeweils um eine log. Einheit versetzt

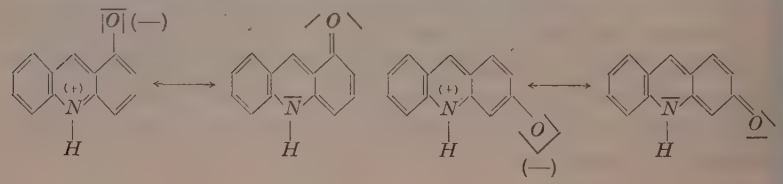
Da beim 1-Hydroxyacridin in Abb. 7 die Verhältnisse etwas übersichtlicher sind, sei dessen Spektrum zuerst betrachtet. Am auffälligsten ist dort die bei 18000 cm^{-1} liegende Bande, die beim Verdünnen der Lösung neu auftritt. Diese Bande erinnert, wie dies Abb. 7 deutlich zeigt, sehr stark an die ^1L_a-Bande des 1-Aminoacridinkations.

Daneben zeigt sich in 10%igem Äthanol eine neue Bande bei 34000 cm^{-1}, die ebenfalls einem Absorptionsmaximum beim 1-Aminoacridinkation entspricht. Aus der bei den Aminoacridinbasen und Hydroxyacridinanionen festgestellten Gleichwertigkeit des NH_2- und O^--Substituenten kann abgeleitet werden, daß die tiefgefärbte Neutralform einem Zwitterion entspricht, das analog dem Aminoacridinkation A gebaut ist:

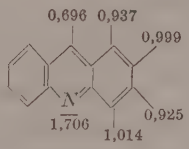


Die Hydroxyform H liegt in reinem Äthanol vor, während die Betainform B durch Zusatz von Wasser gebildet wird. Auch in stark verdünntem Alkohol sind noch große Mengen H vorhanden, so daß das reine B-Spektrum nicht zu erhalten ist. Aus Intensitätsvergleichen der Banden läßt sich für den 10%igen Alkohol ein Anteil von etwa 40% B ermitteln. Beim 3-Isomeren liegen die Verhältnisse, wie dies Abb. 8 zeigt, ganz ähnlich. Die Banden sind hier nicht so gut voneinander abgesetzt, so daß die Übersichtlichkeit durch Überlagerungen vermindert wird. Aus der Intensität der längstwelligen ^1L_a-Bande läßt sich auch hier durch Vergleich mit dem Aminoacridinkation der Gehalt an Betainform abschätzen. Im 96%igen Äthanol ergeben sich etwa 16%, im 20%igen Alkohol ca. 40% B. Das Spektrum der reinen Hydroxyform läßt sich auch im reinen Alkohol nicht erhalten. ALBERT und SHORT[3] konnten dieses jedoch in einer Mischung von Alkohol und Äther ermitteln.

Eine Erklärung, warum diese Tautomerie nur beim 1- und 3-Hydroxyacridin nachweisbar auftritt, obwohl sie grundsätzlich auch bei den anderen Isomeren möglich sein sollte, kann durch die Annahme gegeben werden, daß eine Stabilisierung der Betainform durch ein mesomeres Gleichgewicht mit der entsprechenden Ketoform bewirkt wird:



Die Bildung solcher Formen ist bindungsmäßig nur bei Substitution in 1- und 3-Stellung möglich. Während ALBERT und SHORT die langwellige Absorption diesen Ketoformen zuschreiben, schlagen PERKAMPUS und RÖSSEL[4] die Mesomeriestabilisierung der Betainform als Erklärung vor. Eine andere Deutung dieser Erscheinung ist jedoch mittels der von LONGUET-HIGGINS und COULSON[10] durchgeführten Elektronendichteberechnungen möglich. Für das Acridin wurde von den beiden Autoren folgende Dichteverteilung für die π-Elektronen ermittelt:



Daraus geht hervor, daß in 9-, 3- und 1-Stellung Elektronendichteminima verschiedener Größe liegen. Diese an π-Elektronen verarmten Stellen haben ein besonders großes Bestreben, vom Heteroatom des Substituenten Elektronen anzuziehen. Dadurch wird die Bindung zum H-Atom der Hydroxylgruppe geschwächt und es kann leichter ein Proton abdissoziieren. Da die Elektronegativität des Ringsystems am basischen Zentrum der Molekel, dem Ringstickstoff, dadurch noch weiter erhöht wird, kann dort das positive Proton leichter angelagert werden.

Beim 9-Hydroxyacridin(= Acridon) ist diese Tendenz am stärksten ausgeprägt. Hier läßt sich, wie später noch gezeigt wird, nur die Zwitterion- oder Betainform nachweisen. Wie die oben angeführten Berechnungen zeigen, liegt in 9-Stellung auch das größte Elektronendichteminimum. Beim 1- und 3-Hydroxyacridin ist der Elektronenmangel nicht so groß, daher treten die beiden tautomeren Formen nebeneinander auf, und zwar beim 3-Isomeren stärker als beim 1-Oxyderivat.

Eine Stütze für diese Auffassung, daß nur ein gradueller, durch die Elektronendichteverteilung hervorgerufener Unterschied zwischen den einzelnen Hydroxyacridinen besteht, sind die von NITZSCHE[11] durchgeführten Absorptionsmessungen an den isomeren N-Methylacridonen. Diese zeigen unabhängig von der Stellung des Sauerstoffs Spektren,

---

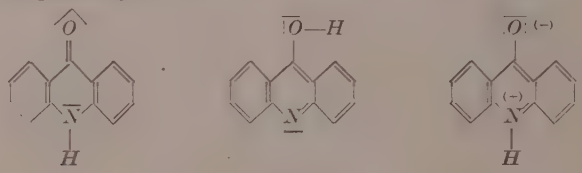
[10] H. C. LONGUET-HIGGINS and C. A. COULSON, Trans. Faraday Soc. **43** (1947) 87.

[11] S. NITZSCHE, Chem. Ber. **77** (1944) 337.

die denen der entsprechenden Aminoacridinkationen sehr ähnlich sind, so daß hier allgemein die Betainform und nicht die Ketoform vorliegen dürfte.

2. 9-substituierte Acridine

a) Überblick der bisherigen Ergebnisse: Die Frage, in welcher Form Acridon und 9-Aminoacridin in Lösung vorliegen, hat schon zahlreiche Autoren beschäftigt. Das Acridon wurde zuerst von GRAEBE und LAGODZINSKI im Jahre 1882[12] rein chemisch geprüft. Die beiden Forscher stellten fest, daß das Acridon nicht die für Ketone charakteristischen Reaktionen mit Phenylhydrazin und ähnlichen Reagentien gibt. Aus diesem Grund ist die Ketoform I zweifelhaft. Andererseits spricht die fast völlige Unlöslichkeit in verdünnten Säuren und Laugen gegen das Vorliegen der Hydroxyform II. Eine dritte mögliche Form, die Betainform III, wurde zuerst von LEHMSTEDT[13] vorgeschlagen:



I II III

In neuerer Zeit wurden nun auch von physikalisch-chemischer Seite Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur durchgeführt. Die größte Bedeutung erlangten dabei die spektroskopischen Verfahren. Sowohl im ultraroten als auch im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich wurden zahlreiche Untersuchungen am Acridon und seinen Abkömmlingen durchgeführt. ALBERT und SHORT[3], ACHESON und Mitarbeiter[14] sowie KOKOBUN[7] konnten mit ihren Messungen ein acridinähnliches Spektrum nachweisen. Dadurch scheidet eine ausschließliche Acridonform, die ein acridonähnliches Spektrum (mit einer Ketovorbande) ergeben müßte, aus. Andererseits konnte KARJAKIN[6] mit IR-Messungen eine *N—H*-Valenzschwingungsbande ermitteln, während eine der *O—H*-Valenzschwingung entsprechende Absorptionsbande im Spektrum fehlt. Da damit auch die Hydroxy-

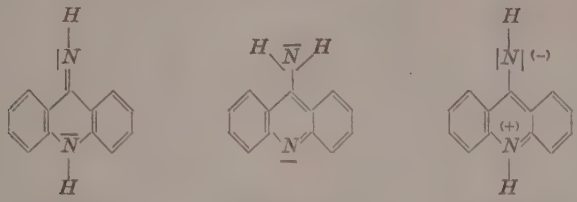
[12] C. GRAEBE und K. LAGODZINSKI, Chem. Ber. **25** (1892) 1733.

[13] K. LEHMSTEDT, Chem. Ber. **68** (1935) 1455.

[14] R. M. ACHESON, M. L. BERSTALL, C. W. JEFFORD and B. F. SANSOM, J. chem. Soc. [London] (1954) 3742.

form ausscheidet, ist die Zwitterform die einzige Konfiguration, die die Eigenschaften ausreichend zu erklären vermag. Aus später zu erörternden Gründen ist es aber wahrscheinlich, daß sie durch Hybridbildung mit der mesomeren Ketoform stabilisiert ist.

Für das 9-Aminoacridin bestehen grundsätzlich die gleichen Strukturmöglichkeiten wie für das Acridon:



Iminoform Aminoform Betainform

Auch dieses wurde von den gleichen Autoren mit ähnlichen Methoden untersucht. Beim 9-Aminoacridin widersprechen sich nun aber die Ansichten über die Struktur, die aus der Deutung des UV-Spektrums von ACHESON[13] und des IR-Spektrums von KARJAKIN[6] einerseits und von KOKOBUN[7] andererseits gewonnen wurden. Die ersteren Autoren schließen auf eine Betainform, während sich KOKOBUN für die Aminoform ausspricht. Ein weiteres Problem, das noch ungeklärt ist und eng mit dem vorhergehenden zusammenhängt, ist die von der Regel abweichende kurzwellige Verschiebung der ^1L_a-Bande bei der Salzbildung des 9-Aminoacridins.

Um zu diesen verschiedenen Fragen einen aufklärenden Beitrag zu leisten, haben wir diese beiden Verbindungen bei −180° neu vermessen und zum Vergleich den Absorptionsverlauf einiger verwandter Derivate untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Messungen sind zusammenfassend in der Tab. 2 wiedergegeben. Wie in Tab. 1, sind hier für die verschiedenen Verbindungen Bandenlage, Intensität und Klassifikation übersichtlich dargestellt.

b) Nachweis der Aminoform für die 9-Aminoacridinbase: Abb. 9 zeigt die Tieftemperaturabsorptionsspektren der 9-Aminoacridinbase und des Kations. Die Zuordnung der Banden wurde schon früher[15] nach PLATT vorgenommen. Schematisch ist die Klassifikation auch noch in Tab. 2 enthalten.

[15] V. ZANKER und G. SCHIEFELE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62** (1958) 86.

Tabelle 2. *Übersicht der Lage und Intensität der* ^1L_a-, ^1L_b- *und* ^1B_b-*Banden der Base und des Kations des 9-Amino-, 9-Monomethylamino- und 9-Dimethylaminoacridins, von Neutralform, Kation und Anion des Acridons, sowie von Neutralform und Kation des N-Methylacridons, des 9-Oxymethylacridins und des 9-Oxyphenylacridins*

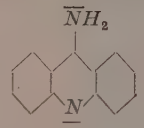
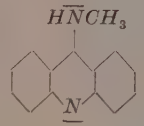
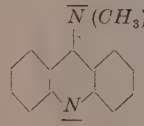
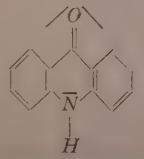
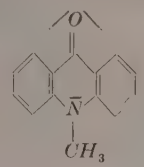
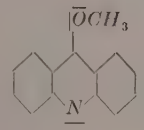
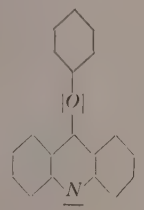
		^1L_a		^1L_b			^1B_b		
		$\tilde{\nu}(0-0)$	$\log \varepsilon$	$\tilde{\nu}(0-0)$	$\log \varepsilon$	P	$\tilde{\nu}(0-0)$	$\log \varepsilon$	P
	Kation^{+1}	23300	4,2	30800	2,95	−0,10	37800	4,85	−0,20
	Base	22800	2,9	28700	3,3	+0,05	36850	4,85	−0,23
	Kation^{+1}	23000	4,15	30800	2,4	—	37000	4,85	—
	Base	22450	3,95	28500	3,45	—	36550	4,8	—
	Kation^{+1}	23000	3,85	31300	2,85	−0,20	36800	4,55	−0,21
		(21600)	3,25	(29400)	2,65	+0,2			
	Base	22250	3,9	27950	3,1	0,14	35550	4,45	−0,24
	Kation	23600	3,7	29700	4,0	−0,18	38400	5,2	−0,21
	Base	24750	4,15	32150	3,0	−0,15	38100	4,7	−0,22
	Anion	22950	3,85	29250	3,5	−0,12	37200	4,8	−0,23

Tabelle 2 *(Fortsetzung)*

		^1L_a		^1L_b			^1B_b		
		$\tilde{\nu}(0-0)$	$\log \varepsilon$	$\tilde{\nu}(0-0)$	$\log \varepsilon$	P	$\tilde{\nu}(0-0)$	$\log \varepsilon$	P
	Kation	22950	3,9	29350	4,15	0,12	38000	5,0	−0,21
	Base	24350	4,1	32250	3,1	0,18	27750	4,6	0,20
	Kation	23250	(3,4)	29400 (28650)	(3,65) (3,65)		38300	(4,9)	
	Base	25300	3,65	28300	4,0	+0,03	39250	5,2	−0,20
	Kation	23150	3,55	28400	4,0	0,12	38500	5,05	0,23
	Base	25400	3,85	28100	4,2	+0,06	39400	5,4	0,17

Als erstes Argument für das Vorliegen dieser Verbindung in der Aminoform spricht das in Abb. 10 dargestellte Spektrum des Acridonanions. Wie man durch Vergleich der Abb. 9 und 10 feststellen kann,

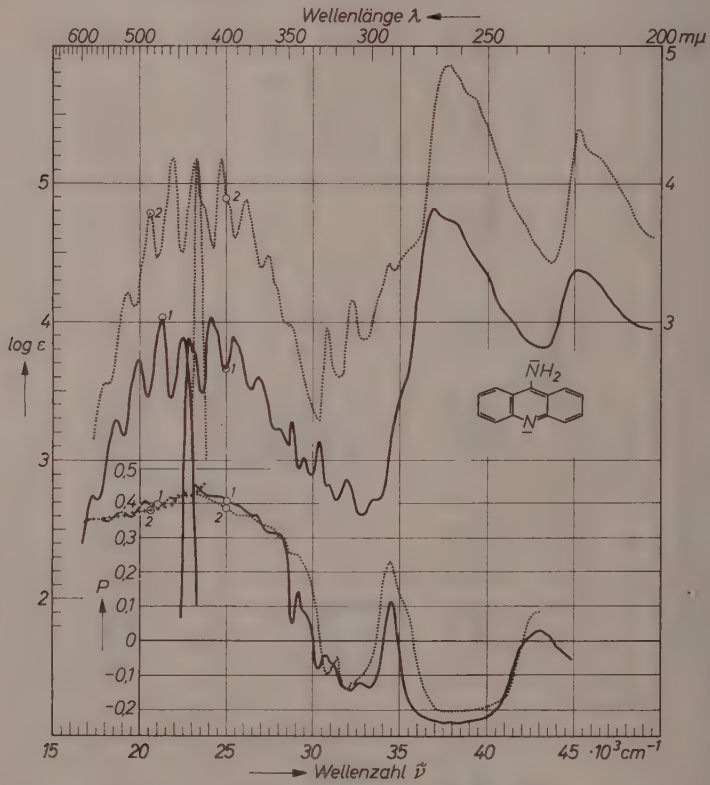


Abb. 9. Absorptions-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzpolarisationsspektrum (Erregung variabel) der 9-Aminoacridinbase (·····) und des Kations (——). Ordinate links für die Base, rechts für das Kation. Fluoreszenzpolarisationsspektrum (Erregung konstant) der 9-Aminoacridinbase (—·—·—) und des Kations (—+—). Konzentration = 10^{-4} m; Lösungsmittel = Äthanol/Äther 2 : 1; Temperatur = —183°

sind diese beiden Absorptionskurven fast identisch. Eine ähnliche Verwandtschaft tritt bei allen Aminoacridinbasen und Hydroxyacridinanionen infolge der Äquivalenz von NH_2-Gruppe und O^--Substituent auf, wie dies im vorhergehenden Teil dieser Arbeit bereits

gezeigt werden konnte. Da die Phenolatkonfiguration beim Acridonanion eindeutig feststeht, ist damit auch die NH_2-Gruppe, d. h. die Aminoform nachgewiesen.

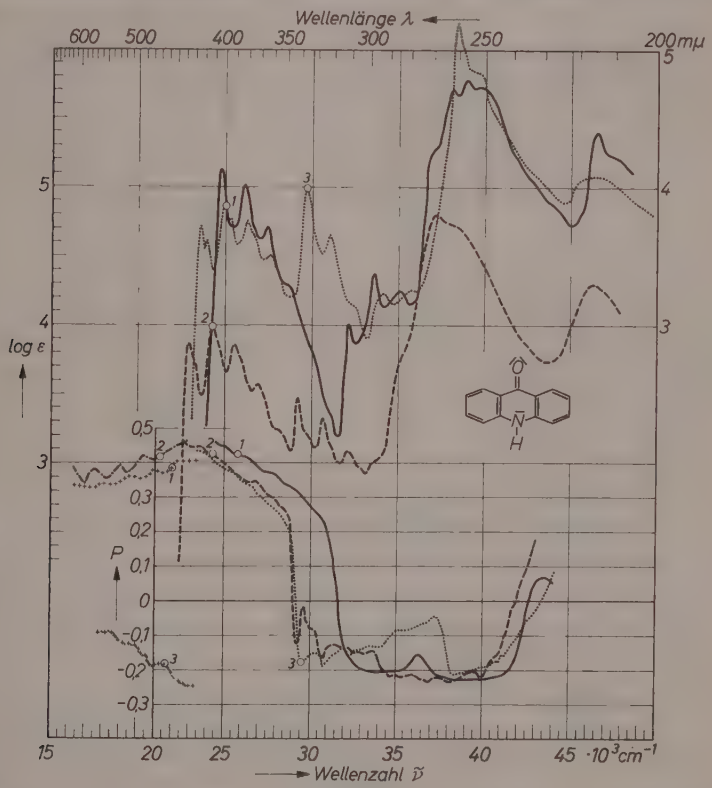


Abb. 10. Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektrum (Erregung variabel) der Neutralform des Acridons (——), des Kations (– – –) und des Anions (·····). Polarisationsspektrum der Fluoreszenz der Neutralform (+++), des Anions (—·—·—) und des Kations (+·+·+). Konzentration = 10^{-4} m; Lösungsmittel = Äthanol 96%; Temperatur für die Neutralform = -183°, für Kation und Anion = ca. —160°

Einen weiteren Nachweis für die Aminostruktur gibt das in Abb. 11 gezeigte Tieftemperaturspektrum des 9-Dimethylaminoacridins. Dieses Spektrum unterscheidet sich von dem des 9-Aminoacridins fast nur durch eine geringe Verschiebung der Banden — die längstwellige

Vorbande des Kations bei 22000 cm^{-1} gehört dem Acridon an, welches in saurer Lösung bei Anwesenheit von O_2 sehr rasch gebildet wird —, die durch die Verstärkung der auxochromen Substituentengruppe leicht

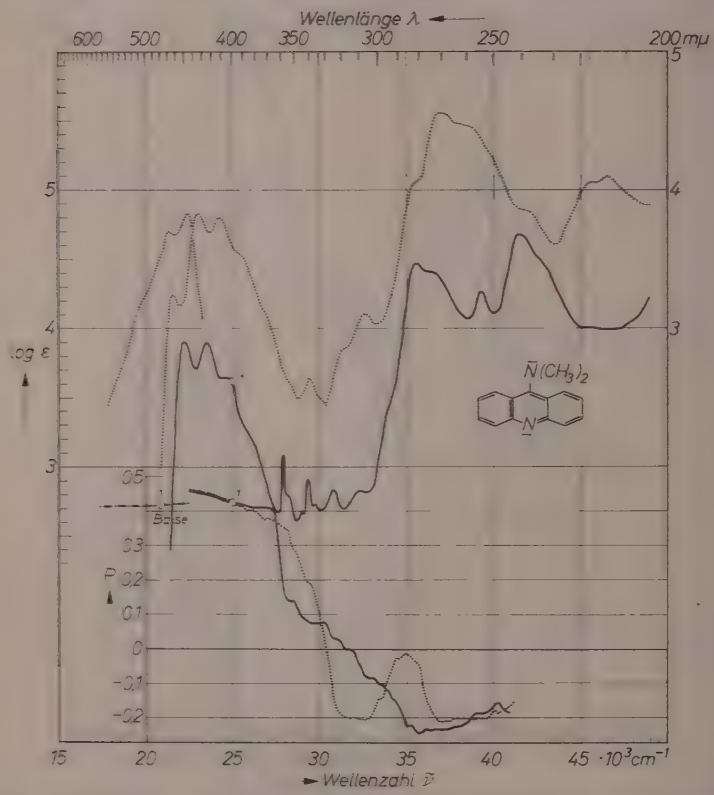


Abb. 11. Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektrum der 9-Dimethylaminoacridinbase (——) und des Monokations (·····). Polarisationsspektrum der Fluoreszenz der 9-Dimethylaminoacridinbase (—·—·—). Konzentration = 10^{-4} m; Lösungsmittel Äthanol 96%; Temperatur = −183°

verständlich ist. Da beim Dimethylaminoacridin nur eine Aminostruktur vorliegen kann, darf damit auf einen analogen elektronischen Bau beim Aminoacridin geschlossen werden.

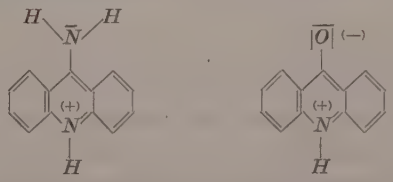
Erwähnenswert ist hier der beträchtliche Unterschied zwischen dem von uns ermittelten Tieftemperaturspektrum und der von

ACHESON[13] gemessenen Absorptionskurve der 9-Dimethylaminoacridinbase bei Normaltemperatur. Die Bandenlagen stimmen zwar bei beiden Messungen ungefähr überein, die Intensitäten der Maxima sind jedoch stark verändert. Wir haben dieses Problem näher untersucht und gelangten zu der Auffassung, daß die Änderung der Spektren durch das Vorliegen eines temperatur- und lösungsmittelabhängigen Gleichgewichtes zwischen zwei konstellationsisomeren Formen hervorgerufen wird. Diese sind wegen der behinderten freien Drehbarkeit der Dimethylaminogruppe in 9-Stellung möglich. Über diese Isomerie soll jedoch später ausführlicher berichtet werden.

c) Anomale Veränderungen der Spektren bei der Salzbildung von 9-Aminoacridin und Acridon: Wenn die Aminoform bei der 9-Aminoacridinbase vorliegt, dann müßte bei der Bildung des Kations wie bei allen anderen Acridinderivaten eine langwellige Verschiebung der ^1L_a-Bande auftreten. Wider Erwarten ist dieser Übergang jedoch kurzwellig verschoben, wie dies aus Abb. 9 deutlich erkennbar ist. Noch ungewöhnlicher ist aber die stark hypsochrome Beeinflussung der ^1L_b-Bande, die im allgemeinen durch die Salzbildung nur wenig verändert wird.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Acridon, dessen Spektren in Abb. 10 dargestellt sind. Hier müßte, da die Neutralform als Betain vorliegt, wie bei der Zwitterionenform des 1- und 3-Hydroxyacridins, sowohl bei der Anlagerung des Protons am O^--Atom als auch bei der Abspaltung vom N-Atom eine hypsochrome Verschiebung der ^1L_b-Bande zu beobachten sein. Die beiden gebildeten Ionen sind jedoch tiefer gefärbt als die Neutralform.

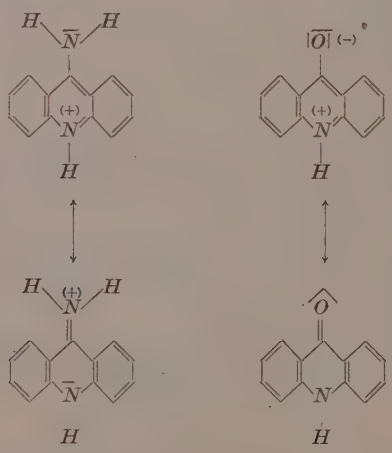
Das Kation des 9-Aminoacridins und die Neutralform des Acridons sind nun π-elektronisch ganz analog gebaut:



Diese beiden Molekelformen ergeben deshalb auch fast identische Absorptionsspektren, nur mit dem Unterschied, daß die Banden des Acridons um etwa 1400 cm^{-1} nach dem kurzwelligen Bereich verschoben sind. Der Abstand zwischen ^1L_a- und ^1L_b-Bande ist jedoch

bei beiden Spektren fast gleich. Durch die Annahme eines besonders energetisch begünstigten Grundniveaus dieser beiden analog gebauten Molekeln lassen sich die anomalen Veränderungen der Spektren bei der Salzbildung erklären. Die besondere Stabilität dieser beiden Verbindungen geht aus ihrem chemischen Verhalten hervor; so ist die Salzbildung beim Acridon derart erschwert, daß starke Säuren und Laugen zur Ionenbildung erforderlich sind, während das Kation des 9-Aminoacridins schon in neutraler Lösung der Base praktisch quantitativ vorliegt. Die Bildung eines Dikations, die bei allen Aminoacridinen leicht erfolgt, ist hier selbst in konzentrierter H_2SO_4 nicht zu erreichen. Auch thermisch sind das Acridon und das 9-Aminoacridinkation besonders beständig.

Diese besondere Stabilität dieser beiden Molekeln kann man, wie schon erwähnt, durch eine Hybridbildung mit der mesomeren Iminium- bzw. Ketoform deuten:



Durch die Beteiligung dieser Keto- bzw. Iminium-Struktur wird ausgedrückt, daß eine Tendenz zur Auffüllung des Elektronendichteminimums in 9-Stellung (siehe frühere Abbildung) besteht. Dadurch erhöht sich die Symmetrie des π-Elektronensystems und der Energieinhalt des Grundzustandes sinkt ab. Bei der Lichtanregung oder bei chemischen Reaktionen muß deshalb, im Vergleich zur 9-Aminoacridinbase bzw. zum Acridonanion, zusätzlich Energie verwendet werden. In ähnlicher Weise, also mit einer durch die Symmetrieerhöhung be-

wirkten Erniedrigung des Grundzustandes, erklärt auch FÖRSTER[16] die kürzerwellige Absorption des Kristallvioletts im Vergleich zum Malachitgrün.

Nimmt man nun in den Spektren des 9-Aminoacridins und des Acridons den ^1L_b-Zustand als energiekonstant an — erfahrungsgemäß wird durch Substitution in 9-Stellung und Salzbildung der Übergang $^1A \rightarrow {}^1L_b$ nur wenig beeinflußt — und betrachtet die Lage der Zustände relativ zu diesem, so kann man wieder eine normale Verschiebung der Banden beobachten. Beim 9-Aminoacridin tritt dann durch die Salzbildung eine Vergrößerung, beim Acridon sowohl bei der Kation- als auch bei der Anionbildung eine Verminderung des Abstands zwischen ^1L_a- und ^1L_b-Bande ein.

Ähnliche Betrachtungen müßten grundsätzlich auch bei den anderen Acridinderivaten angestellt werden. Bei diesen sind aber die Verschiebungen des Grundniveaus bei prototropen Reaktionen bedeutend geringer, so daß keine derartigen Störungen der Spektren beobachtet werden.

Experimentelles

Für die vorliegenden Messungen wurden die gleichen Apparaturen wie in der vorangehenden Arbeit[1] verwendet.

Die untersuchten Verbindungen wurden nach den von ALBERT[17] angegebenen Verfahren synthetisiert. Die Substanzen wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt und spektroskopisch auf Konstanz und elektrophoretisch auf Einheitlichkeit geprüft.

Wir danken abschließend dem Institutsvorstand, Herrn Prof. SCHEIBE, bestens für die Förderung unserer Arbeiten. Besonderer Dank gebührt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie-Fonds der Chemischen Industrie — für die Gewährung einer Sach- und Forschungsbeihilfe.

---

[16] TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45** (1939) 548.

[17] A. ALBERT, "The Acridines". Edward Arnold & Co., London (1951).

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 206—216 (1960)

Die Zustandsbilder Gallium–Wismut und Gallium–Quecksilber, Vergleich der Koexistenzkurven mit den Theorien der Entmischung

Von

BRUNO PREDEL

Institut für Metallforschung der Universität Münster

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 12. 10. 59)

Mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse werden die Zustandsdiagramme Gallium—Wismut und Gallium—Quecksilber untersucht. Beide Systeme sind gekennzeichnet durch eine Mischungslücke im flüssigen Zustand, deren kritische Temperaturen 262° (*Ga—Bi*) bzw. 204° (*Ga—Hg*) betragen. Aus den experimentellen Daten im System Gallium-Wismut werden thermodynamische Aktivitäten und partielle molare Mischungsenthalpien des Wismuts berechnet. Ferner wird der Verlauf der Mischungslücken diskutiert, der nach den Theorien von MAYER sowie von RICE und ZIMM in einem endlichen Konzentrationsbereich in der Umgebung des kritischen Punktes horizontal sein sollte. Während die Entmischungskurven in den Systemen Gallium-Cadmium und Gallium-Wismut durch die Beziehung von RICE $(T_k - T + \delta)^{1/8} = K(\varphi_k - \varphi)$ wiedergegeben werden können, scheint dies für die Mischungslücke Gallium—Quecksilber — falls überhaupt — lediglich in einem kleinen Konzentrationsbereich möglich zu sein.

Einleitung

Infolge der Schwierigkeiten, mit denen die Untersuchungen von Mischungslücken in flüssigen metallischen Lösungen bei der Anwendung der älteren Versuchsmethoden verbunden waren, sind bisher nur in wenigen metallischen Systemen mit teilweise vorhandener Mischbarkeit im flüssigen Zustand die Gleichgewichtsverhältnisse genau bekannt. Insbesondere bei der Festlegung der Löslichkeitskurven im Bereich des kritischen Entmischungspunktes sind die älteren Verfahren, wie z. B. die Methode der isothermen Gleichgewichtseinstellung oder die Untersuchungen an abgeschreckten Proben, unbrauchbar. Erst durch die Anwendung der Differential-Thermoanalyse gelingt es, den Verlauf der Mischungslücke im gesamten Entmischungsbereich mit hoher Genauigkeit zu bestimmen[1].

Der besondere Vorteil der Differential-Thermoanalyse liegt darin, daß sie im Bereich des kritischen Punktes die größte Empfindlichkeit aufweist, da hier bei der Entmischung der homogenen Schmelze in zwei flüssige Phasen die größte Wärmetönung auftritt. Zudem ist das Verfahren in der von TH. HEUMANN und B. PREDEL[2] beschriebenen Form experimentell recht einfach durchführbar und kann infolge der hohen Empfindlichkeit auch zur Untersuchung kleiner Substanzmengen herangezogen werden. Die auf diesem Wege erhaltenen Ergebnisse scheinen für eine erste, orientierende Diskussion der Gestalt der Mischungslücken flüssiger metallischer Systeme an Hand der Theorien von MAYER sowie von ZIMM und RICE geeignet zu sein. Nachdem die Entmischungskurven in den Systemen Gallium—Cadmium[2], Gallium—Blei und Gallium—Thallium[3] festgelegt worden sind, soll nun die Reihe der Gallium-Systeme mit Mischungslücken durch Untersuchung der Zustandsbilder Gallium—Wismut und Gallium—Quecksilber auch unter diesem Gesichtspunkt vervollständigt werden.

Versuchsdurchführung

Die zur Untersuchung der Zustandsdiagramme mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse angewandte Versuchsanordnung entsprach weitgehend der von TH. HEUMANN und B. PREDEL[2] beschriebenen. Die Abkühlungskurven wurden an Proben von etwa 2 bis 5 Gramm aufgenommen, wobei die Legierungen durch einen langsamen Stickstoffstrom vor Oxydation geschützt waren. Zur Kontrolle sind auch einige Erhitzungskurven ermittelt worden. Mit dem *Ni*, *Cr*—*Ni*-Thermoelement konnten die Probentemperaturen auf 1° genau gemessen werden. Die Bestimmung der eutektischen Temperatur im System Gallium—Wismut war nicht durch Aufnahme von Abkühlungskurven möglich, da Gallium erheblich zur Unterkühlung neigt. In einer besonderen Anordnung, bei der die Temperatur auf etwa 0,01° genau gemessen werden konnte, sind aus Erhitzungskurven die tiefste Schmelztemperatur im System Gallium—Wismut und die monotektische Temperatur im System Gallium—Quecksilber ermittelt worden.

Als Ausgangsmaterialien zur Bereitung der Legierungen dienten Gallium mit 99,999% *Ga*, Wismut mit 99,95% *Bi* und Quecksilber, das durch Vakuumdestillation gereinigt worden war.

---

[1] W. SEITH, H. JOHNEN und J. WAGNER, Z. Metallkunde **46** (1955) 773.
[2] TH. HEUMANN und B. PREDEL, Z. Metallkunde **49** (1958) 90.
[3] B. PREDEL, Z. Metallkunde **50** (1959) 663.

Versuchsergebnisse

A. Das System Gallium—Wismut

Die an Gallium—Wismut-Legierungen des gesamten Konzentrationsbereiches erzielten Ergebnisse sind in Abb. 1 graphisch dargestellt. Das Zustandsdiagramm weist eine flache Mischungslücke im flüssigen Zustand auf, deren kritische Entmischungstemperatur 262 °C beträgt.

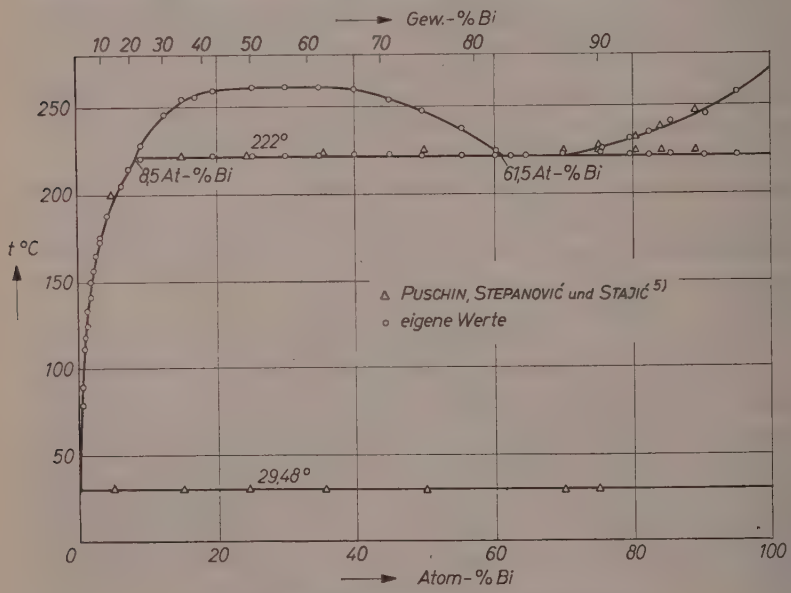


Abb. 1. Zustandsdiagramm Gallium—Wismut

Bei der monotektischen Temperatur (222 °C) reicht die Mischungslücke von 8,5 Atom-% *Bi* bis 61,5 Atom-% *Bi*. Die eutektische Temperatur ergab sich zu 29,48 °C. Die eutektische Konzentration muß, wie bereits aus der Lage der Liquiduskurve auf der *Ga*-Seite zu ersehen ist, nahe beim reinen Gallium liegen. Aus der gemessenen eutektischen Temperatur ergibt sich auf Grund der VAN'T HOFFschen Beziehung für die Schmelzpunktserniedrigung

$$\frac{L_{Ga}(T_0 - T)}{R\,T_0\,T} = -\ln x_{Ga}, \qquad (1)$$

daß das Eutektikum 0,22 Atom-% *Bi* enthält. T_0 = Schmelztemperatur des reinen Galliums, T = eutektische Temperatur in °K; R = Gas-

konstante, x_{Ga} = Atombruch des Galliums. Für die Schmelzwärme des Galliums wurde der von O. KUBASCHEWSKI und LL. EVANS[4] angegebene Wert von L_{Ga} = 1336 cal/g-Atom eingesetzt.

Über das System Gallium—Wismut liegt in der Literatur eine Untersuchung von N. A. PUSCHIN, S. STEPANOVIĆ und V. STAJIĆ[5] vor. Die von diesen Autoren mit Hilfe der thermischen Analysen erzielten Ergebnisse sind in Abb. 1 eingezeichnet und ordnen sich gut in das von uns erhaltene Zustandsdiagramm ein.

W. KROLL[6] hat bei der Untersuchung von Gallium—Wismut-Legierungen mit 6 bis 24% *Bi* offensichtlich nur die Erstarrung des Eutektikums beobachtet, da er für den visuell ermittelten Beginn der Kristallisation Temperaturen zwischen 26° und 30° fand.

Auf Grund der von N. THOMPSON[7] durchgeführten Messungen des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur an einer Gallium—Wismut-Legierung mit 0,5% *Ga* kann angenommen werden, daß die Löslichkeit von Gallium in festem Wismut unterhalb von etwa 130° nur sehr gering ist.

B. Das System Gallium—Quecksilber

Die Ergebnisse der thermischen Analysen von Gallium—Quecksilber-Legierungen sind in Abb. 2 wiedergegeben. Das System Gallium—Quecksilber besitzt eine ausgedehnte Mischungslücke im flüssigen Zustand mit einer kritischen Temperatur von 204°C. Die aus Erhitzungskurven gewonnene monotektische Temperatur beträgt 27,72°C, woraus nach Gl. (1) eine Konzentration der *Ga*-reichen Phase bei dieser Temperatur von 1,51 Atom-% *Hg* berechnet werden konnte. Die *Hg*-reiche Phase enthält bei derselben Temperatur 96 Atom-% *Hg*.

Frühere Untersuchungen in diesem System ließen vermuten, daß Gallium und Quecksilber ineinander kaum löslich sind[5] oder daß zumindest die kritische Lösungstemperatur nicht unterhalb des Siedepunktes der Legierungen liegt. So fanden N. A. PUSCHIN, S. STEPANOVIĆ und V. STAJIĆ[5] durch thermische Analyse lediglich Haltepunkte bei etwa 27°, die in der Nähe der Erstarrungstemperatur des reinen

[4] O. KUBASCHEWSKI and LL. EVANS, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, London (1958).

[5] N. A. PUSCHIN, S. STEPANOVIĆ und V. STAJIĆ, Z. anorg. Chem. **209** (1932) 29.

[6] W. KROLL, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **11** (1932) 435.

[7] N. THOMPSON, Proc. Roy. Soc. [London], Sect. A **155** (1936) 111.

Galliums liegen, und einen weiteren Haltepunkt beim Gefrierpunkt des reinen Quecksilbers (—39°), woraus die Autoren auf eine sehr geringe Mischbarkeit bei tiefen Temperaturen schlossen. Ebenso fanden E. S. GILFILLAN und H. E. BENT[8] nur eine geringe Gefrierpunktserniedrigung des Quecksilbers durch Gallium, und zwar 0,8°, aus der die Autoren eine Löslichkeit von 0,13% *Ga* in Quecksilber berechneten.

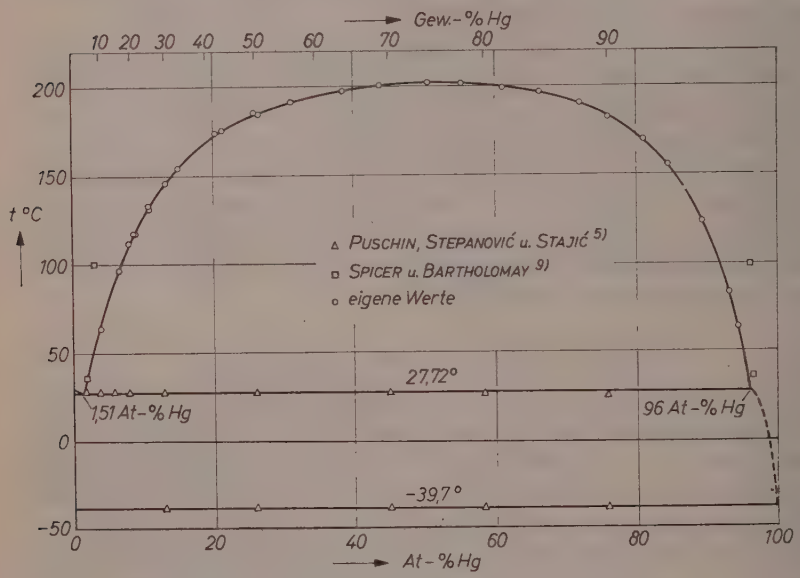


Abb. 2. Zustandsdiagramm Gallium—Quecksilber

W. M. SPICER und H. W. BARTHOLOMAY[9] untersuchten die Löslichkeitsverhältnisse bei 35° und 100°C nach der direkten Methode der isothermen Gleichgewichtseinstellung. Die hierbei erzielten, in Abb. 2 eingezeichneten Ergebnisse weichen bei 100° erheblich von den von uns gefundenen Löslichkeitswerten ab. Auf Grund der geringen von ihnen gefundenen Löslichkeitszunahme mit der Temperatur hielten die Autoren die Existenz einer kritischen Lösungstemperatur bei 1 Atm. Druck in diesem System für zweifelhaft.

---

[8] E. S. GILFILLAN jr. and H. E. BENT, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1661.

[9] W. M. SPICER and H. W. BARTHOLOMAY, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 868.

Thermodynamische Aktivitäten im System Gallium—Wismut

In Gl. (1) ist bekanntlich die Annahme enthalten, daß die betrachtete Lösung ideales Verhalten aufweist, was für hinreichend verdünnte Lösungen zutrifft. Bei der Anwendung der Beziehung über den ganzen Konzentrationsbereich muß natürlich der Atombruch durch die thermodynamische Aktivität ersetzt werden. Die so modifizierte Gl. (1) kann dazu herangezogen werden, aus dem experimentell bestimmten Zustandsdiagramm Gallium—Wismut die thermodynamischen Aktivitäten entlang der Liquiduskurve zu ermitteln. Um aus den so erhaltenen Aktivitäten in gewohnter Weise eine Isotherme darstellen zu können, sind diese Werte mit Hilfe der partiellen molaren Mischungsenthalpien des Wismuts auf eine gemeinsame Temperatur umzurechnen. Messungen der Mischungsenthalpien im System Gallium—Wismut sind bisher nicht durchgeführt worden. Angenäherte Werte dieser Zustandsgrößen können aber mit Hilfe der Beziehung von Hildebrand für reguläre Lösungen

$$\overline{\Delta H}_{Bi} = RT \ln \frac{a_{Bi}}{x_{Bi}} \tag{2}$$

erhalten werden. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Beziehung ist, daß, entsprechend der Definition der regulären Lösungen, die flüssigen Gallium—Wismut-Legierungen ideale Mischungsentropien besitzen. Dies kann auf Grund eines Vergleichs mit dem ganz analogen Zustandsdiagramm Gallium—Cadmium angenommen werden. Das System Gallium—Cadmium weist ebenfalls eine flache Mischungslücke im flüssigen Zustand auf[2]. Aus Messungen der integralen Mischungsenthalpien von O. J. Kleppa[10] und Aktivitätsmessungen von B. Predel[11] ergeben sich, trotz der vorhandenen Entmischungstendenz der Legierungen, praktisch ideale Mischungsentropien, die also formal einer statistischen Verteilung der Atome in der Schmelze entsprechen. Für die Ermittlung einer Aktivitätsisotherme im System Gallium—Wismut kann unter Voraussetzung ähnlicher Verhältnisse in der Schmelze Gl. (2) angewandt werden. Wenn die Extrapolation der Aktivitäten nur über einen kleinen Temperaturbereich erfolgt, wie dies in unserem Falle geschehen soll, dann sind die hierdurch möglicherweise entstehenden Fehler nur gering.

Beim Auftreten einer merklichen Löslichkeit im festen Zustand muß diese in Gl. (1) entsprechend berücksichtigt werden. Wie oben erwähnt,

[10] O. J. Kleppa, Acta Met. **6** (1958) 233.
[11] B. Predel, Z. Metallkunde **49** (1958) 226.

ist auf Grund der Messungen von N. THOMPSON[7] zu schließen, daß die Löslichkeit von Gallium in festem Wismut nur sehr gering ist und in unserem Falle vernachlässigt werden kann. Durch Verknüpfung der beiden Gln. (1) und (2) erhält man so für die Aktivität a_{Bi_T} bei einer vorgegebenen Temperatur T den Ausdruck

$$\log a_{Bi_T} = -\frac{L_{Bi}\,(T_0 - T_L)}{4{,}574\;T\;T_0} + \frac{T - T_L}{T}\log x_{Bi} \tag{3}$$

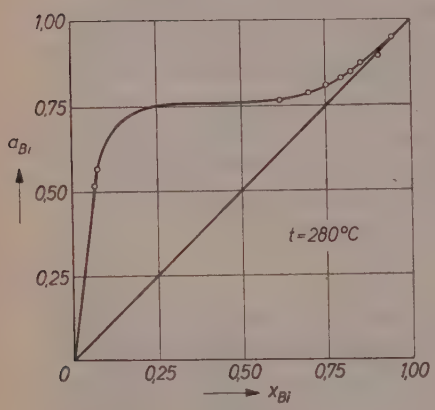


Abb. 3

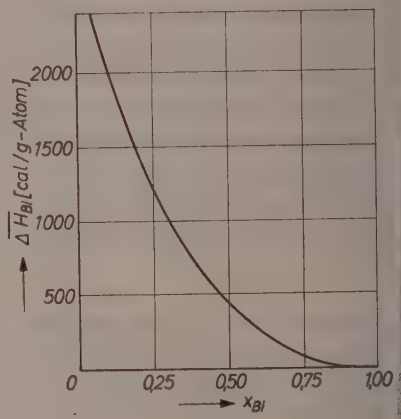


Abb. 4

Abb. 3. Thermodynamische Aktivitäten des Wismuts in flüssigen Gallium—Wismut-Legierungen

Abb. 4. Partielle molare Mischungsenthalpien flüssiger Gallium—Wismut-Legierungen

(T_0 = Schmelztemperatur des reinen Wismuts, T_L = Liquidustemperatur in °K; x_{Bi} = Atombruch). Für die Schmelzwärme des reinen Wismuts wurde der von O. KUBASCHEWSKI und LL. EVANS[4] angegebene Wert von L_{Bi} = 2600 cal/g-Atom eingesetzt. Die auf diesem Wege erhaltene Aktivitätsisotherme für 280 °C ist in Abb. 3 wiedergegeben. Entsprechend der in diesem System vorhandenen Entmischungstendenz weist die Aktivitätsisotherme — besonders bei höheren Gallium-Gehalten — starke positive Abweichungen von der Geraden des RAOULTschen Gesetzes auf. Die aus dieser Aktivitätsisotherme mit Hilfe der Gl. (2) gewonnenen partiellen molaren Mischungsenthalpien des Wismuts sind in Abb. 4 wiedergegeben.

Zur Gestalt der Mischungslücken

Aus der klassischen Theorie von VAN DER WAALS folgt, daß für die Koexistenzkurve eines Einstoffsystems in der Nähe des kritischen Punktes $(\varrho_{Fl} - \varrho_G)^2$ proportional $(T_K - T)$ sein sollte, wobei T_K die kritische Temperatur und ϱ_{Fl} sowie ϱ_G die Dichten der im Gleichgewicht stehenden flüssigen und gasförmigen Phasen bedeuten. J. J. VAN LAAR[12] und später E. A. GUGGENHEIM[13] fanden jedoch empirisch, daß die experimentellen Daten in vielen Fällen besser durch die kubische Beziehung

$$(\varrho_{Fl} - \varrho_G)^3 = K\,(T_K - T) \tag{4}$$

wiedergegeben werden können. Da die Verhältnisse in der Nähe des kritischen Entmischungspunktes in Zweistoffsystemen ganz analog sind wie beim Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht in Einstoffsystemen — an Stelle der Isothermen im p—v-Diagramm treten Aktivitätsisothermen —, kann auch ein ähnlicher Verlauf für die Koexistenzkurve eines binären Systems angenommen werden:

$$(x_K - x)^3 = K\,(T_K - T) \tag{5}$$

(x_K = kritischer Molenbruch). Die Gültigkeit dieser Beziehung wurde zuerst von B. H. ZIMM[14] am System Tetrachlorkohlenstoff-Perfluoromethylcyclohexan in einem Konzentrationsbereich erwiesen, der 20 Mol-%$_0$ umfaßte.

Nach einer von J. E. MAYER und Mitarbeitern entwickelten Theorie fällt die Temperatur, bei der der Meniskus zwischen den beiden Phasen verschwindet, nicht mit der kritischen Temperatur zusammen, bei der die Aktivitätsisotherme einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente besitzt[15]. Zwischen diesen beiden Temperaturen soll der Bereich einer anomalen Umwandlung 1. Ordnung liegen, in welchem die Aktivitätsisothermen einen horizontalen Verlauf aufweisen. Demnach muß die experimentell bestimmbare Entmischungskurve über einen endlichen Konzentrationsbereich horizontal sein.

Demgegenüber hat nach den Theorien von B. H. ZIMM und O. K. RICE[15] die Koexistenzkurve in unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur zwar auch einen horizontalen Teil, jedoch sollen die

[12] J. J. VAN LAAR, Die Zustandsgleichung, Leipzig (1924).

[13] E. A. GUGGENHEIM, J. chem. Physics **13** (1945) 253.

[14] B. H. ZIMM, J. physic. Colloid Chem. **54** (1950) 1306.

[15] Vgl. A. MÜNSTER, Statistische Thermodynamik, Springer-Verlag, Berlin (1956).

Aktivitätsisothermen oberhalb der Entmischungskurve nicht horizontal verlaufen und somit kein Bereich einer anomalen Phasenumwandlung vorhanden sein. Für die Entmischungskurve mit einem endlichen horizontalen Stück in der Nähe des kritischen Punktes kann man Gl. (5) entsprechend modifizieren:

$$(x_K - x)^3 = K\,(T_K - T + \delta) \tag{6}$$

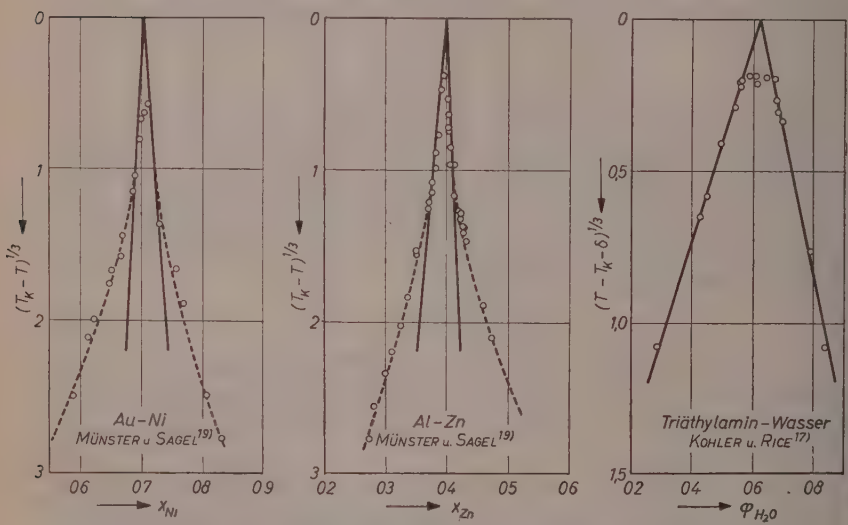


Abb. 5. Entmischungskurven in binären Lösungen

oder, wenn man in üblicher Weise den Molenbruch x durch den Volumenbruch φ ersetzt, um einen mehr symmetrischen Verlauf zu erhalten:

$$(\varphi_K - \varphi)^3 = K\,(T_K - T + \delta). \tag{6a}$$

Weder die Theorie von MAYER noch die Vorstellungen von ZIMM und von RICE konnten streng bewiesen werden. Genauere experimentelle Untersuchungen, die von O. K. RICE und Mitarbeitern durchgeführt wurden, haben gezeigt, daß im System Anilin—Cyclohexan[16] $\delta = 0{,}005°$ und im System Triäthylamin—Wasser[17] $\delta = 0{,}007°$ bei

[16] O. K. RICE, J. chem. Physics **23** (1955) 164.
[17] F. KOHLER and O. K. RICE, J. chem. Physics **26** (1957) 1614.

einer Fehlergrenze von 0,001° ist. In dem System Tetrachlorkohlenstoff—Perfluoromethylcyclohexan, in welchem B. H. ZIMM[14] eine abgerundete Koexistenzkurve fand, konnten R. GOPAL und O. K. RICE[18] zeigen, daß auch hier die Existenz eines horizontalen Teils wahrscheinlich ist, wobei der Wert von $\delta = 0{,}001°$ allerdings noch innerhalb der Fehlergrenzen ihrer Messungen liegt.

Eine sinnvolle Darstellung der Versuchsergebnisse ergibt sich, wenn man nach RICE $(T_K - T + \delta)^{1/8}$ gegen $(x_K - x)$ bzw. $(\varphi_K - \varphi)$ aufträgt. Die in diesen Koordinaten dargestellte Entmischungskurve des Systems Triäthylamin—Wasser ist in Abb. 5 wiedergegeben.

Während in den eben erwähnten, bisher untersuchten flüssigen nichtmetallischen Zweistoffsystemen die Existenz eines horizontalen Teils der Koexistenzkurve gesichert zu sein scheint, haben Untersuchungen von A. MÜNSTER und K. SAGEL[19] gezeigt, daß die Entmischungskurven im festen Zustand in den Systemen Gold—Nickel und Aluminium—Zink keinen horizontalen Verlauf in der Nähe des kritischen Punktes aufweisen. Ferner sind die beiden Äste dieser in Abb. 5 dargestellten Entmischungskurven gekrümmt. Lediglich in einem Konzentrationsbereich von 5 Atom-% könnte die Gültigkeit des kubischen Gesetzes angenommen werden.

Bis auf eine erste orientierende Untersuchung[3] war eine Prüfung der Verhältnisse im kritischen Bereich von Entmischungskurven flüssiger metallischer Systeme noch nicht durchgeführt worden. Es scheint daher nützlich zu sein, die Entmischungskurven in den Systemen Gallium—Wismut und Gallium—Quecksilber sowie die früher untersuchte Mischungslücke im System Gallium—Cadmium[2] unter den eben erläuterten Gesichtspunkten zu betrachten. Abb. 6 gibt die experimentellen Daten in den Koordinaten gemäß Gl. (6a) wieder. Die Entmischungskurven in den Systemen Gallium—Wismut und Gallium—Cadmium lassen sich in diesem Diagramm mit $\delta = 0{,}2°$ (für *Ga—Bi*) bzw. $\delta = 0{,}3°$ (für *Ga—Cd*) so darstellen, daß fast über den ganzen Bereich der Mischungslücke die kubische Beziehung (6a) gültig ist. Aus der Darstellung kann jedoch nicht mit Sicherheit geschlossen werden, daß ein Bereich existiert, in dem die Koexistenzkurven horizontal verlaufen, da die Werte für δ innerhalb unserer Fehlergrenze von 1° liegen. Demgegenüber weist die Mischungslücke im System Gallium—

[18] R. GOPAL and O. K. RICE, J. chem. Physics **23** (1955) 2428.

[19] A. MÜNSTER und K. SAGEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 946; Z. physik. Chem. Neue Folge **7** (1956) 296; **14** (1958) 296.

Quecksilber eine andere Gestalt auf. Wie aus Abb. 6 ersichtlich, sind hier beide Kurvenäste merklich gekrümmt. Wenn ein Bereich, in dem das kubische Gesetz gilt, überhaupt vorhanden ist, dann muß dieser Konzentrationsbereich wesentlich kleiner als in den beiden anderen flüssigen Legierungssystemen sein. Ein ähnlicher Verlauf der Entmischungskurve deutet sich auch in den früher[3] untersuchten Systemen Gallium—Blei und Gallium—Thallium an, in denen die Krümmungen

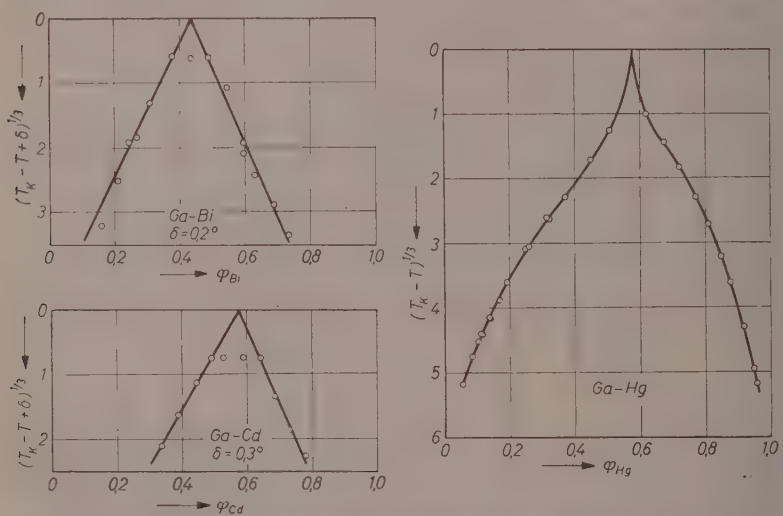


Abb. 6. Entmischungskurven in den flüssigen Systemen *Ga—Bi*, *Ga—Cd* und *Ga—Hg*

der Kurvenäste in der Nähe des kritischen Punktes jedoch nicht so stark ausgeprägt sind wie im System Gallium—Quecksilber. Es wäre interessant und nützlich, wenn die Verhältnisse im kritischen Bereich flüssiger metallischer Zweistoffsysteme durch weitere Messungen mit noch höherer Genauigkeit in der Temperaturbestimmung eine weitergehende Klärung finden würden.

Herrn Prof. Dr. TH. HEUMANN bin ich für wertvolle Hinweise und Diskussionen zu Dank verpflichtet. Ferner gilt mein Dank auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die zur Verfügung gestellten Geräte und dem Fonds der Chemie für finanzielle Unterstützung.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 217–239 (1960)

Über die Atomanordnung in festem Zustand des Systems Aluminium—Zink

Von

A. MÜNSTER* und K. SAGEL

Metall-Laboratorium der Metallgesellschaft AG., Frankfurt/Main

Mit 14 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 10. 10. 59)

Zusammenfassung

Die statistische Atomverteilung des festen Systems *Al -Zn* wird mit Hilfe der diffusen Röntgen-Kleinwinkelstreuung bestimmt. Experimentelle Methodik und Auswertung werden beschrieben. Es ergibt sich, daß in dem untersuchten Bereich (12 bis 50 Atom-% *Zn*, 340 bis 380°C) durchweg gleiche Nachbarn bevorzugt sind (cluster-Bildung). Der Überschuß gleicher Nachbarn ist noch bei 380°C (ca. 30°C oberhalb der kritischen Temperatur) für die kritische Konzentration am größten. Mit sinkender Temperatur nimmt die Nahordnung zu. Bei Annäherung an die Entmischungskurve tritt lokale Entmischung auf.

In einer früheren Arbeit[1] haben wir gezeigt, wie die statistische Atomverteilung einer festen binären Legierung durch Messung der diffusen Röntgenstreuung bei kleinen Winkeln bestimmt werden kann. Im folgenden beschreiben wir die Anwendung dieser Methode auf das System Aluminium—Zink. Dieses System ist unter ähnlichen Gesichtspunkten bereits vor einigen Jahren von RUDMAN und AVERBACH[2] studiert worden. Infolge von Unzulänglichkeiten der experimentellen Technik und der Auswertungsmethode, die wir bereits an anderer Stelle[3] kurz diskutiert haben, gelangten diese Autoren jedoch nur zu sehr summarischen Ergebnissen, die für eine genauere quantitative Diskussion nicht ausreichen. Eine erneute Untersuchung erschien uns

---

* Jetzt: Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté de Sciences de Paris.

[1] A. MÜNSTER und K. SAGEL, Z. physik Chem. Neue Folge **12** (1957) 145.

[2] P. S. RUDMAN and B. L. AVERBACH, Acta Met. **2** (1954) 576.

[3] A. MÜNSTER and K. SAGEL, Proc. Symp. "Metallic Solutions" NPL Teddington, London 1959.

daher, als Ergänzung der gleichzeitig durchgeführten thermodynamischen Messungen[4], notwendig.

I. Problemstellung

Da das System *Al—Zn* keine Fernordnung besitzt, läßt sich die Verteilung der *Al*-(1-) und *Zn*-(2-)-Atome auf die Gitterplätze nur statistisch beschreiben. Da wir polykristallines Material benutzen, muß über alle Orientierungen gemittelt werden. Wählen wir als Ursprung einen Gitterplatz, der mit einem 1-Atom besetzt ist, so ergeben sich im einzelnen die folgenden Fragestellungen:

a) Wie ist im Mittel die erste Koordinationsschale besetzt?
   α) Im Verhältnis der Molenbrüche (ungeordnete Atomverteilung)
   β) Überschuß von 1-Atomen (cluster-Bildung)
   γ) Überschuß von 2-Atomen (Nahordnung im engeren Sinne).
b) Bis zur wievielten Koordinationsschale weicht im Mittel die Besetzung von der ungeordneten Verteilung ab? Anders ausgedrückt: Wie weit reicht der statistische Einfluß des im Ursprung befindlichen 1-Atoms? (Reichweite der Korrelation).
c) Wie hängt die Atomverteilung im homogenen Gebiet von Temperatur und Konzentration ab?
d) Wie ändert sich die Atomverteilung in der Nähe einer Phasenumwandlung?

Die unter a) genannten Fälle sind schematisch in Abb. 1 dargestellt.

Wir haben bisher der Einfachheit halber die Atome als auf den Gitterplätzen fixiert betrachtet. Eine solche Beschreibung, die auch von Rudman und Averbach[2] bei ihrer Auswertung benutzt worden ist, stellt vom Standpunkt der Streutheorie eine nullte Näherung dar[1]. Das ist schon für sich nicht sehr befriedigend. Der Hauptnachteil liegt jedoch in der Tatsache, daß ein Vergleich von röntgenographischen und thermodynamischen Daten nur möglich ist, wenn die letzteren mit Hilfe des Gittermodells der festen Lösungen[5] ausgewertet werden. Unsere Untersuchungen[4] haben jedoch gezeigt, daß letzteres im Falle des Systems *Al—Zn* nicht in konsistenter Weise durchführbar ist. Wir beschreiben daher die Atomanordnung mit Hilfe der aus der statistischen Mechanik bekannten molekularen Verteilungsfunktionen[5]. Da die Theorie an anderer Stelle[6] ausführlich entwickelt worden ist, fassen

[4] H. Corsepius und A. Münster, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 1.
[5] A. Münster, Statistische Thermodynamik, Berlin 1956.
[6] A. Münster und K. Sagel, Z. physik Chem. Neue Folge **22** (1959) 81.

wir nur kurz die hier wesentlichen Resultate zusammen. Es sei N_1 die Zahl der 1-Atome, N_2 die der 2-Atome, V das Volumen und

$$\varrho_{12}^{(2)} = \frac{N_1 N_2}{V^2} g_{12}^{(2)} \tag{1}$$

die Wahrscheinlichkeitsdichte, gleichzeitig ein 1-Atom bei dem Koordinatensatz $\mathfrak{q}$ und ein 2-Atom bei dem Koordinatensatz $\mathfrak{q}_2$ zu finden. Wenn wir die Funktion $g_{12}^{(2)}$ über die Positionen des Atoms 1 und alle Orientierungen des Kristalls mitteln, so erhalten wir eine Größe

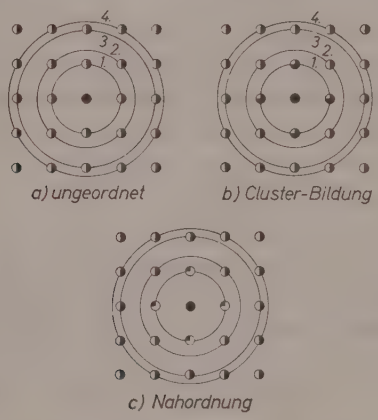


Abb. 1. Schematische Darstellung verschiedener Nahordnungstypen. a) Ungeordnete Verteilung; b) cluster-Bildung; c) Nahordnung im engeren Sinne

$\{\langle g_{12}^{(2)}\rangle\}$, die nur noch von dem skalaren Abstand r zwischen den Atomen 1 und 2 abhängt. Dann ist

$$\{\varphi_{12}\} = \frac{N_2}{V} \{\langle g_{12}^{(2)}\rangle\} \tag{2}$$

die Wahrscheinlichkeitsdichte, im Abstand r von einem beliebig herausgegriffenen 1-Atom ein 2-Atom zu finden. Dabei gilt

$$\{\langle g_{12}^{(2)}\rangle\} = 0 \quad \text{für} \quad r = 0 \tag{3}$$

und

$$\lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} \int \{\langle g_{12}^{(2)}\rangle\} \, d\vec{\mathfrak{r}} = 1 \tag{4}$$

sowie

$$\{\langle g_{12}^{(2)}\rangle\} = \{\langle g_{21}^{(2)}\rangle\}. \tag{5}$$

Es sei ferner

$$\varrho_2^{(1)} = \frac{N_2}{V} g_2^{(1)} \tag{6}$$

die a priori Wahrscheinlichkeitsdichte, bei dem Koordinatensatz $\mathfrak{q}$ ein 2-Atom zu finden. Es ist zweckmäßig, dabei den Koordinaten-Ursprung in einen Gitterplatz zu legen.

Auch die Funktion $g_2^{(1)}$, die für einen Einkristall dreifach periodisch ist, muß in unserem Falle über alle Orientierungen des Kristalls gemittelt werden und ergibt dann die kugelsymmetrische Funktion $\{g_2^{(1)}\}$, für die

$$\lim_{V \to \infty} \frac{1}{V} \int \{g_2^{(1)}\} \, d\mathfrak{q} = 1 \tag{7}$$

gilt. Schließlich ist

$$\lim_{V \to \infty} \{\langle g_{12}^{(2)} \rangle\} = \{g_2^{(1)}\}. \tag{8}$$

Zur Vereinfachung der Notierung werden wir im folgenden die Mittelung nicht mehr besonders kennzeichnen. $g_{12}^{(2)}$ und $g_2^{(1)}$ bedeuten also stets die im obigen Sinne gemittelten Funktionen.

Es ist zweckmäßig, Korrelationsfunktionen g_{ik} einzuführen durch die Gleichung

$$g_{12} = g_{12}^{(2)} - g_2^{(1)}. \tag{9}$$

Für binäre feste Lösungen hat man naturgemäß drei derartige Korrelationsfunktionen, von denen aber nur die oben angeschriebene röntgenographisch bestimmbar ist[1] und im folgenden diskutiert wird. Nehmen wir im Ursprung ein 1-Atom an, so wird g_{12} im Gebiet der ersten Koordinationsschale negativ (positiv), wenn diese mit einem Überschuß von 1-(2-)-Atomen (bezogen auf die ungeordnete Verteilung) besetzt ist. Entsprechendes gilt für die weiteren Koordinationsschalen. Mit dem Verschwinden der Korrelation geht g_{12} gegen Null. Bei völlig ungeordneter Atomverteilung ist g_{12} nur innerhalb der ersten Koordinationsschale von Null verschieden. Alle früher formulierten Fragen werden daher durch die Untersuchung der Korrelationsfunktion (9) beantwortet.

Die Gleichung für die kohärente Röntgenstreuung eines polykristallinen binären Systems läßt sich schreiben

$$I = I_D + I_T + I_B. \tag{10}$$

Hier ist

$$I = \frac{I_\vartheta R^2}{I_0 a^2 p^2}, \tag{11}$$

I_0 bezeichnet die Intensität des Primärstrahls, I_ϑ die im Abstand R von dem streuenden Präparat gemessene Intensität,

$$a = \frac{e^2}{m c^2} \tag{12}$$

den THOMSON-Faktor und p den Polarisationsfaktor. Der Term T_B stellt die scharfen BRAGG-Reflexe dar, I_T die Temperaturstreuung um die BRAGG-Reflexe, deren exakte theoretische Erfassung für binäre Systeme mit statistischer Atomverteilung bisher nicht gelungen ist; I_D ist die hier ausschließlich interessierende diffuse Kleinwinkelstreuung. Für diese definieren wir eine reduzierte Intensität durch die Gleichung

$$i(u) = \frac{I_D}{N x_1 x_2 (f_1 - f_2)^2} \tag{13}$$

mit

$$u = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}, \tag{14}$$

wo ϑ der Winkel zwischen Primärstrahl und abgebeugtem Strahl ist. x_1 und x_2 sind die Molenbrüche, f_1 und f_2 die Atomfaktoren und $N = N_1 + N_2$ ist die Gesamtzahl der streuenden Atome. Die Theorie ergibt dann[1]

$$u i(u) = -4\pi\varrho \int_0^\infty r g_{12}(r) \sin(ur)\, dr, \tag{15}$$

wo $\varrho = N/V$ die mittlere molekulare Dichte bezeichnet. Aus (15) folgt durch FOURIER-Inversion

$$-r g_{12}(r) = \frac{1}{2\pi^2 \varrho} \int_0^\infty u i(u) \sin(ur)\, dr. \tag{16}$$

Die Korrelationsfunktion g_{12} kann somit, wie erwähnt, aus Messungen der diffusen Röntgenstreuung bestimmt werden, was die Beantwortung der eingangs formulierten Fragen ermöglicht.

II. Stoffe und Meßmethoden

Als Ausgangsmaterialien dienten elektrolytisch raffiniertes Aluminium der Vereinigten Leichtmetallwerke G. m. b. H., Bonn, und Feinzink der Berzelius-Metallhütten-GmbH., Duisburg-Wanheim. Die Analysen* sind in Tab. 1

* Für die Durchführung der Analysen haben wir Herrn Prof. J. FISCHER zu danken.

zusammengestellt. Die Herstellung der Legierungen und ihre Verarbeitung zu Preßstangen ist in einer früheren Arbeit[7] ausführlich beschrieben worden. Aus den Preßstangen wurden durch Walzen Folien von 20 bis 30 μ Dicke hergestellt, die für die Messungen verwendet wurden. Die Dicke der Folien wurde mit Hilfe eines LEITZschen Optimeters bestimmt. Die Zusammensetzung der Legierungen wurde analytisch vor und in einigen Fällen nach der Messung kontrolliert. Die Änderung der Zusammensetzung während der Messung lag innerhalb der Fehlergrenzen der Analysenmethode ($\pm$ 0,2 Gew.-% *Zn*). Die Verunreinigungen der Legierungen zeigten keine wesentlichen Abweichungen von den Ausgangsmaterialien.

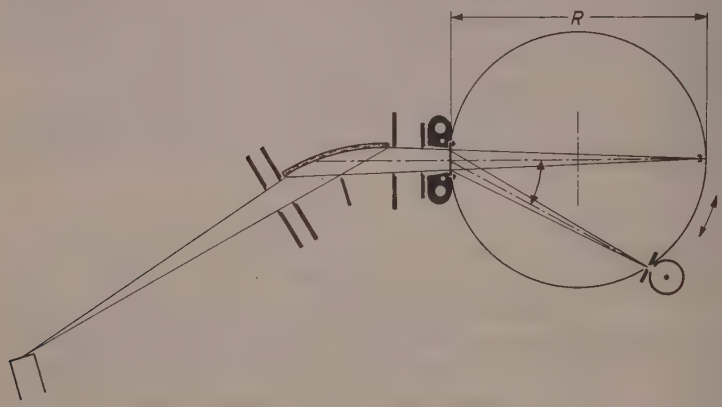


Abb. 2. Zählrohr-Goniometer für Kleinwinkelstreuung (schematisch)

Tabelle 1. *Analysen der untersuchten Legierungen*

Nr.	At.-% *Zn*	Verunreinigungen in Gew.-%				
		Si	*Fe*	*Cu*	*Mg*	Al_2O_3
50	12,1	~ 0,001	0,001	< 0,001	~ 0,001	0,001
51	22,0	—	—	—	—	—
1	28,8	~ 0,001	< 0,001	< 0,001	~ 0,001	0,001
2	33,2	~ 0,001	< 0,002	< 0,002	< 0,001	0,002
8	39,0	~ 0,001	0,001	< 0,001	0,001	0,002
10	39,5	—	—	—	—	—
28	47,7	~ 0,001	0,002	0,002	0,001	0,002

Die Proben wurden zur Homogenisierung in der Apparatur zunächst 2 Stunden bei 380 °C geglüht und dann jeweils vor Beginn einer Messung 1 bis 2 Stunden auf der Meßtemperatur gehalten.

[7] A. MÜNSTER und K. SAGEL, Z. physik. Chem. Neue Folge **7** (1956) 296.

Zur Messung der diffusen Röntgenstreuung diente ein nach dem von Guinier[8] angegebenen Prinzip gebautes Zählrohr-Goniometer, das in Abb. 2 schematisch dargestellt ist.

Der Primärstrahl passiert zuerst ein Blendensystem und wird dann durch einen gebogenen Quarz-Kristall monochromatisiert und fokussiert. Ein zweites Blendensystem ist unmittelbar vor der Probe angebracht. Die Probe befindet sich in einem Öfchen aus Silber. Die für den Strahlendurchgang freie Fläche des Präparates ist 1×14 mm². Die Temperatur wird mit zwei Thermoelementen,

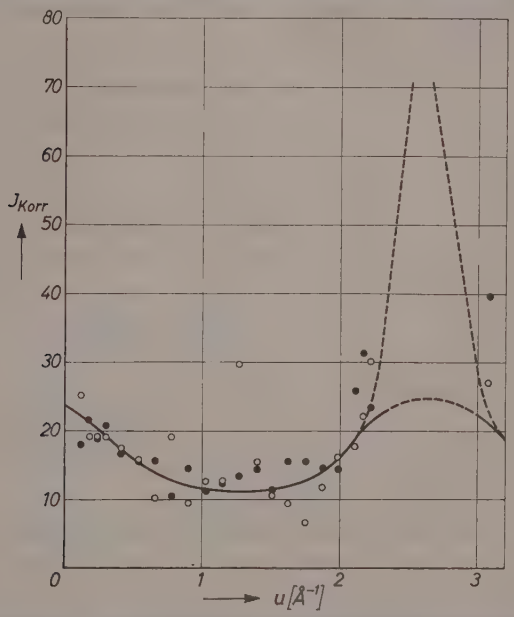


Abb. 3. Meßdaten und experimentelle Streukurve. 20,9 Atom-% *Zn*, 380°. ● = 1. Messung, ○ = 2. Messung

deren Lötstellen sich unmittelbar neben der durchstrahlten Präparatfläche befinden, gemessen und geregelt. Der Primärstrahl wird im Fokussierungspunkt durch einen 1,2 mm breiten Kupfersteg zum größten Teil absorbiert. Die hindurchgehende Intensität dient als Grundlage der Normierung. Das als Empfänger dienende Zählrohr bewegt sich auf dem Fokussierungskreis.

Alle Messungen wurden mit Co—K_α-Strahlung ausgeführt. Erhebliche Schwierigkeiten ergaben sich aus dem Wandern des Brennfleckes auf der Anode. Es wurde daher eine Röntgenhalterung konstruiert, die ein Nachjustieren ermöglichte und die Primär-Intensität häufiger im Laufe jeder Messung

[8] A. Guinier and G. Fournet, Small Angle Scattering of X-Rays, New York 1955.

kontrolliert. Um die sehr störende Luftstreuung ausschließen zu können, befand sich das gesamte Goniometer in einem vakuumdichten Gefäß. Es erwies sich jedoch als unmöglich, im Falle des Systems *Al—Zn* unter Vakuum zu arbeiten. Röntgenographische, pyknometrische und analytische Bestimmungen zeigten übereinstimmend, daß eine Legierung von ursprünglich 35 Atom-% *Zn* nach 1 Stunde Erhitzen auf 400 °C im Vakuum praktisch kein Zink mehr enthält*. Das Gefäß wurde daher mit Wasserstoff von Normaldruck gefüllt. Die Streuung des Wasserstoffs wurde zusammen mit der übrigen parasitären Streuung experimentell ermittelt und von den Meßresultaten abgezogen.

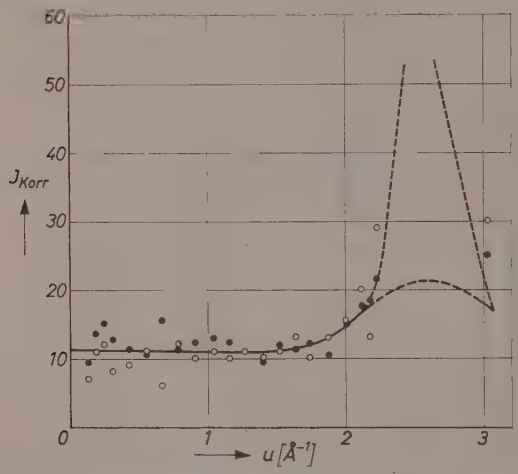


Abb. 4. Meßdaten und experimentelle Streukurve. 12,1 Atom-% *Zn*, 360 °C. ● = 1. Messung, ○ = 2. Messung

Bei einem Öffnungswinkel des Primärstrahles von 20′ und einer Spaltöffnung des Zählrohres von 0,3 bis 0,6 mm beträgt der kleinste mit dieser Anordnung zugängliche Streuwinkel ca. 15 bis 20′. Da aber das beschriebene Verfahren zur Eliminierung der parasitären Streuung voraussetzt, daß es sich um eine kleine Korrektur handelt[8], haben wir nur bis zu einem Winkel von ca. 40′ gemessen.

Die Zählrohr-Impulse wurden mit Hilfe eines Philips-Zählwerkes direkt gezählt. Durch geeignete Wahl der Meßzeit (5 Minuten für jeden Meßpunkt) konnten die statistischen Schwankungen hinreichend niedrig gehalten werden. Die größten Schwierigkeiten machte die Kontrolle der Temperatur, deren Unsicherheit (in relativer Skala) etwas größer als 0,5 °C angenommen werden muß.

---

* Rudman und Averbach[2] haben ihre Proben 40 Stunden bei 400 °C im Vakuum belichtet.

Abb. 3 und 4 zeigen nach Abzug der parasitären Streuung erhaltene experimentelle Streukurven*. Sie geben zugleich einen Eindruck von der Reproduzierbarkeit der Messungen.

III. Auswertung der Messungen

Die Auswertung der Messungen ist verhältnismäßig kompliziert und erfordert eine eingehendere Erörterung. An den Daten müssen zunächst einige ziemlich triviale Korrekturen (geometrische Korrektur, Absorptionskorrektur, Polarisationsfaktor) angebracht werden, für deren Einzelheiten wir auf die Literatur[9] verweisen. Der nächste Schritt ist die Herstellung der experimentellen Streukurve, die bereits in Abb. 3 und 4 eingezeichnet ist. Da sie nicht rechnerisch ermittelt werden kann und zudem im Gebiet der Bragg-Reflexe über größeres Gebiet interpoliert werden muß, ist eine gewisse Willkür und damit Unsicherheit hier nicht auszuschließen. Die Abbildungen zeigen indessen, daß dieselbe sich in ziemlich engen Grenzen hält.

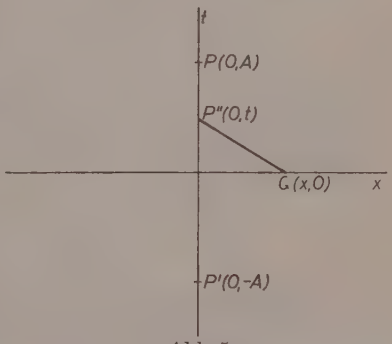


Abb. 5.
Zur Erklärung des Kollimationsfehlers

Um die so erhaltenen Werte auf Elektronen-Einheiten umzurechnen, wurde in der gleichen Anordnung die Streuung von glasigem SiO_2 bei großen Streuwinkeln gemessen und durch Vergleich mit den berechneten Werten der Umrechnungsfaktor bestimmt. Von der so korrigierten experimentellen Streuung wurde schließlich die berechnete Compton-Streuung[9] abgezogen.

Die auf diese Weise erhaltene Intensitätskurve ist noch durch einen von dem endlichen Querschnitt des Primärstrahles herrührenden Kollimationsfehler[10, 11] verschmiert. Das Wesen desselben macht man

* Der Deutlichkeit halber sind an den Daten auch die weiter unten erwähnten Korrekturen für die Geometrie der Apparatur, die Absorption und die Polarisation bereits angebracht worden. Die Kurven sind jedoch nicht entschmiert.

[9] K. Sagel, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Berlin 1958.

[10] A. Guinier et G. Fournet, J. Physique Radium 8 (1947) 345.

[11] K. L. Yudowitch, J. appl. Physics 20 (1949) 1232.

sich leicht an Hand der Abb. 5 klar, die in der Ebene des Zählrohres zu denken ist.

PP' sei der Primärstrahl (dessen Breite wir zunächst vernachlässigen). Die Intensität werde längs der x-Achse registriert. Die theoretischen Formeln beziehen sich auf den Fall, daß die im Punkte $Q\,(x, O)$ gemessene Intensität nur von dem durch O, O hindurchgehenden Anteil des Primärstrahles herrührt, dem dann der Streuwinkel ϑ zugeordnet ist. Tatsächlich wird in Q eine Überlagerung der von der gesamten Höhe des Primärstrahls gestreuten Intensität gemessen, wobei etwa dem Punkte $P''\,(O, t)$ der Streuwinkel (im Bogenmaß)

$$\alpha = \frac{\sqrt{x^2 + t^2}}{R} \tag{17}$$

zugeordnet ist, wo R den (korrigierten) Abstand Probe-Zählrohr bezeichnet. Die in Q gemessene Intensität $\tilde{I}$ ist daher, wenn 2A die Höhe des Primärstrahls ist,

$$\tilde{I} = C \int_{-A}^{+A} i\,(t)\, I\left(\frac{\sqrt{x^2 + t^2}}{R}\right) dt, \tag{18}$$

wo $i(t)$ die Intensitätsverteilung im Primärstrahl in der t-Richtung, I die gesuchte unverschmierte Intensität und C ein Normierungsfaktor ist. Die Lösung dieser Integralgleichung für den unendlich hohen Primärstrahl mit $i(t) = \text{const}$ ist von GUINIER und FOURNET[10] sowie DU MOND[12] angegeben worden.

Sie lautet

$$I\,(\vartheta) = -\frac{1}{\pi R^2 C} \int_0^\infty \frac{\tilde{I}'\left(\sqrt{\vartheta^2 + \frac{s^2}{A^2}}\right)}{\sqrt{\vartheta + \frac{s^2}{R^2}}}\, ds, \tag{19}$$

wo $\vartheta = x/R$ der im Bogenmaß gemessene Streuwinkel ist. Diese Korrektur reicht aber nur für $x < A$ aus. Für endliche Höhe des Primärstrahls ist eine exakte Lösung nicht bekannt. Wir haben daher das von KRATKY, POROD und KAHOVEC[13] beschriebene Näherungsverfahren zur Korrektur unserer Messungen benutzt, wobei ebenfalls $i(t) = \text{const}$ für $-A \leq t \leq A$ angenommen wird.

---

[12] J. M. W. DU MOND, Physic. Rev. **72** (1947) 83.

[13] O. KRATKY, G. POROD und L. KAHOVEC, Z. Elektrochem., angew. physik. Chem. **55** (1951) 53.

Aus Gl. (17) folgt, daß die Korrektur vernachlässigbar ist, wenn $A/x \ll 1$ wird. In unserer Anordnung ist der Querschnitt des Primärstrahls auf dem Fokussierungskreis $0{,}5 \cdot 14\ \mathrm{mm}^2$, während für den ersten Meßpunkt $x \approx 0{,}8$ mm ist. Daraus ergibt sich unmittelbar die entscheidende Bedeutung der Korrektur für die Auswertung unserer Messungen. Die Durchführung bringt jedoch, wie Gl. (19) (die im wesentlichen auch dem PORODschen Verfahren zugrunde liegt) zeigt,

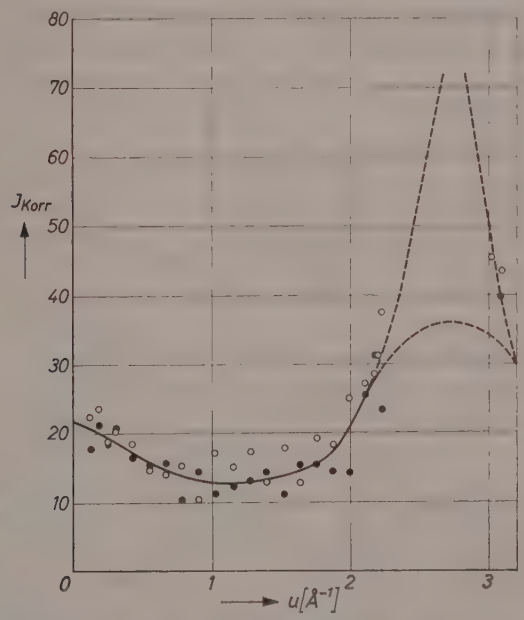


Abb. 6. Einfluß der Höhe des Zählrohrspaltes. 20,9 Atom-% *Zn*, 380° C.
● = Spalthöhe 14 mm; ○ = Spalthöhe 4,7 mm

dadurch eine zusätzliche Unsicherheit herein, daß sie die Bestimmung der Ableitung der experimentellen Intensitätskurve nach dem Streuwinkel erfordert. Dieselbe ist, wie sich unmittelbar aus Abb. 3 und 4 ergibt, notwendig mit einem erheblichen Fehler behaftet, dessen Größe sich schwer abschätzen läßt. Die erwähnten Rechnungen beziehen sich auf den Fall, daß die Spalthöhe des Zählrohres $h \ll A$ ist. In unserem Falle war bei den Messungen gewöhnlich $h = 14$ mm. Für die GUINIER-FOURNETsche Korrektur ist die erwähnte Voraussetzung naturgemäß

immer erfüllt, dagegen nicht bei Korrektur für endliche Höhe des Primärstrahles. Wir haben daher experimentell den Einfluß der Spalthöhe des Zählrohres geprüft. Das Ergebnis ist in Abb. 6 dargestellt.

Man sieht, daß der Einfluß der Spalthöhe innerhalb der allgemeinen Streuung der Meßpunkte liegt und praktisch nicht davon zu trennen ist.

Grundsätzlich bewirkt auch die endliche Breite des Primärstrahls eine Verschmierung der Streukurve. Das Problem der Entschmierung ist hier theoretisch exakt lösbar[9,13]. Da aber in unserem Falle die Breite des Primärstrahles klein gegen die sonstigen in Betracht kommenden Lineardimensionen ist, haben wir im Hinblick auf die ohnehin begrenzte Meßgenauigkeit auf die Durchführung der sehr umständlichen Rechnung verzichtet.

Die Entschmierungskorrektur wird von RUDMAN und AVERBACH[2] überhaupt nicht erwähnt. Dagegen bringen diese Autoren eine andere Korrektur an der experimentellen Kurve an, indem sie eine nach der Gleichung ($\overline{\xi^2}$ = mittleres Verschiebungsquadrat)

$$I_T = N\left[(x_1 f_1 + x_2 f_2)^2 - \left(x_1 f_1\, e^{-\frac{u^2\overline{\xi_1^2}}{2}} + x_2 f_2\, e^{-\frac{u^2\overline{\xi_2^2}}{2}}\right)^2\right] \qquad (20)$$

berechnete Temperaturstreuung abziehen. Wir halten diese Korrektur für unzulässig. Die gesamte Temperaturstreuung kann formal zerlegt werden in die Verbreiterung der BRAGG-Reflexe und einen zu $(f_1 - f_2)^2$ proportionalen Anteil. Der letztere geht bei uns (im Gegensatz zu RUDMAN und AVERBACH[2]) mit in die Auswertung ein und darf daher nicht herauskorrigiert werden. Was die Verbreiterung der BRAGG-Reflexe betrifft, so hat sie in einatomigen Kristallen im wesentlichen die Form von „Höfen" um die Punkte des reziproken Gitters[14]. Die mit u monoton ansteigende Funktion (20), die auf dem alten DEBYEschen Modell der ungekoppelten Oszillatoren beruht, gibt daher jedenfalls die Verhältnisse unrichtig wieder. Da hier nur zwei Reflexe niedriger Ordnung [(111) und (200)] in Betracht kommen, bei denen stärkere diffuse Maxima nicht zu erwarten sind[14], kann der durch Gl. (20) eingeführte Fehler erheblich sein. Es kommt hinzu, daß im Gebiet der BRAGG-Reflexe die Streukurve über einen Bereich des Streuwinkels von etwa 10° interpoliert wird, wodurch automatisch die Temperaturverbreiterung berücksichtigt wird. Diese Auffassung wird durch

[14] R. W. JAMES, The Optical Principles of the Diffraction of X-rays, London 1950.

Messungen von FLINN, AVERBACH und COHEN[15] an dem ebenfalls im kubisch-flächenzentrierten Gitter kristallisierenden System Gold–Nickel bestätigt. Die Streukurve wurde bei 900°C und nach Abschrecken von dieser Temperatur bei 20° und −190°C gemessen. Während im Gebiet der BRAGG-Reflexe* die Intensität stark mit der Temperatur abnimmt, ist diesseits des erwähnten Interpolationsgebietes nur ein sehr schwacher Temperatureinfluß zu beobachten, der praktisch kaum von den experimentellen Streuungen zu trennen ist. Dieser Teil der Streukurve hat daher offenbar nichts mit der Temperaturverbreiterung der BRAGG-Reflexe zu tun und darf nicht für Temperaturstreuung korrigiert werden.

Bei der Durchführung der FOURIER-Transformation Gl. (16) tritt die seit langem bekannte Schwierigkeit auf, daß die Funktion $i(u)$ experimentell grundsätzlich nur in dem Bereich $O < u < 4\pi/\lambda$ gegeben sein kann. In unserem Falle liegen experimentelle Daten sogar nur für $0{,}15 \leq u \leq 3{,}0$ vor. Dieses „Abbrechen" des Integranden bewirkt das Auftreten zusätzlicher Maxima und Minima in der Transformierten, die das Bild der radialen Verteilung erheblich verfälschen können. Man kann diese Schwierigkeit dadurch umgehen, daß man die gemessene Kurve extrapoliert. Dieses Verfahren ist in unserem Falle weniger geeignet, da die Streukurve nach großen Streuwinkeln nicht monoton abfällt. Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß man die Funktion $i(u)$ vor der FOURIER-Transformation mit einem „künstlichen Temperaturfaktor" (modification function) $M(u)$ multipliziert derart, daß der Integrand jenseits der Stelle u_0, bis zu der die experimentellen Daten reichen, praktisch verschwindet. Diese Methode ist in allgemeiner Form von WASER und SHOMAKER[16] und im Zusammenhang mit dem hier interessierenden Streuproblem von AVERBACH und Mitarbeitern[17] ausführlich erörtert worden. Der künstliche Temperaturfaktor bewirkt naturgemäß neben der Beseitigung der falschen Maxima und Minima eine gewisse Verzerrung der Transformierten, deren wesentliche Züge sich leicht übersehen lassen. Bezeichnen wir mit $T(r)$ die Cosinus-Transformierte von $M(u)$ und mit $g_{12}^{*}(r)$ die mit Hilfe des künstlichen

---

* In einer Kleinwinkel-Apparatur können naturgemäß nur die Minima zwischen benachbarten BRAGG-Reflexen gemessen werden.

[15] P. A. FLINN, B. L. AVERBACH and M. COHEN, Acta Met. **1** (1953) 664.

[16] J. WASER und W. SHOMAKER, Rev. Mod. Phys. **25** (1953) 671.

[17] P. A. FLINN, B. L. AVERBACH and P. S. RUDMAN, Acta Crystallogr. [London] **7** (1954) 153.

Temperaturfaktors erhaltene Korrelationsfunktion, so folgt aus dem Faltungssatz der Fourier-Transformation

$$r\, g_{12}^{*}(r) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} x\, g_{12}(x)\, T(r-x)\, dx. \tag{21}$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß $ui(u)$ eine ungerade, $M(u)$ eine gerade Funktion ist. Wir haben die von zahlreichen Autoren benutzte Funktion

$$M(u) = e^{-a^2u^2}, \quad T(r) = C \cdot e^{-\frac{r^2}{4a^2}} \tag{22}$$

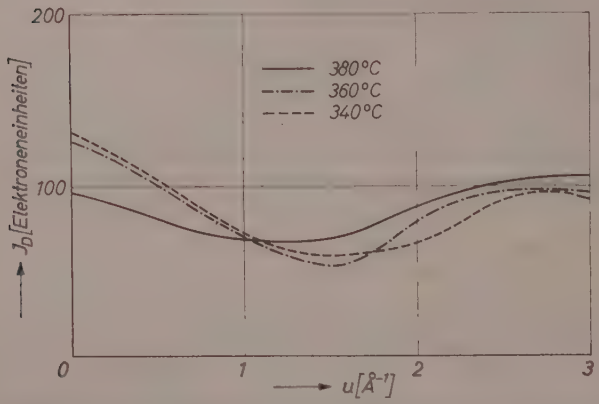


Abb. 7. Auskorrigierte Streukurven der Legierung mit 12,1 Atom-% *Zn*

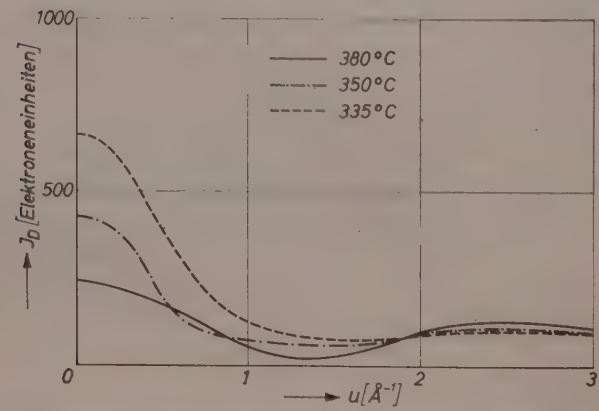


Abb. 8. Auskorrigierte Streukurven der Legierung mit 28,8 Atom-% *Zn*

verwendet. Wie an anderer Stelle[18] ausführlich erörtert worden ist, entspricht die durch Gl. (21) und (22) dargestellte Operation einer lokalen Mitteilung der Funktion $g_{12}(x)$. Je stärker die Dämpfung der Streukurve ist, desto größer ist die Halbwertsbreite des Mittelungsbereiches. Wird durch die Dämpfung das erste Maximum der Streukurve völlig unterdrückt, so erhält man die monoton abfallende „ge-

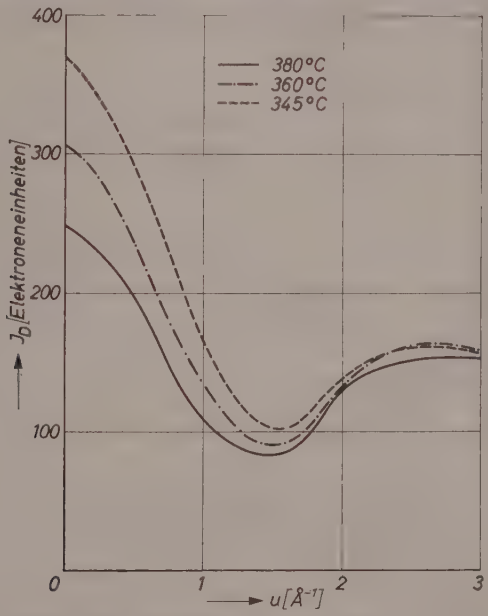


Abb. 9. Auskorrigierte Streukurven der Legierung mit 47,7 Atom-% *Zn*

glättete Korrelationsfunktion"[18], in welcher die molekulare Struktur herausgemittelt ist und andererseits der Abbrucheffekt vollständig unterdrückt wird. Da wir im vorliegenden Falle an der molekularen Struktur interessiert sind, ist ein Kompromiß notwendig. Durch Probieren wurde ermittelt, daß mit $au_0 = 2$ die wesentlichen Züge der molekularen Struktur erhalten bleiben und verhältnismäßig gut von der nicht völlig unterdrückten sekundären Maxima zu unterscheiden sind. Die rechnerische Durchführung der FOURIER-Transformation erfolgte mit Hilfe des FOURIER-Synthetisators nach HOPPE[19],*.

* Hersteller: Fa. K. Pannek Apparatebau, Karlsruhe-Durlach.

[18] A. MÜNSTER, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 97.

[19] W. HOPPE und K. PANNKE, Z. Kristallogr. **107** (1956) 451.

IV. Ergebnisse

Um die Abhängigkeit des Streueffektes von der Temperatur und der Konzentration zu veranschaulichen, sind in den Abb. 7 bis 9 die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen auskorrigierten Streukurven

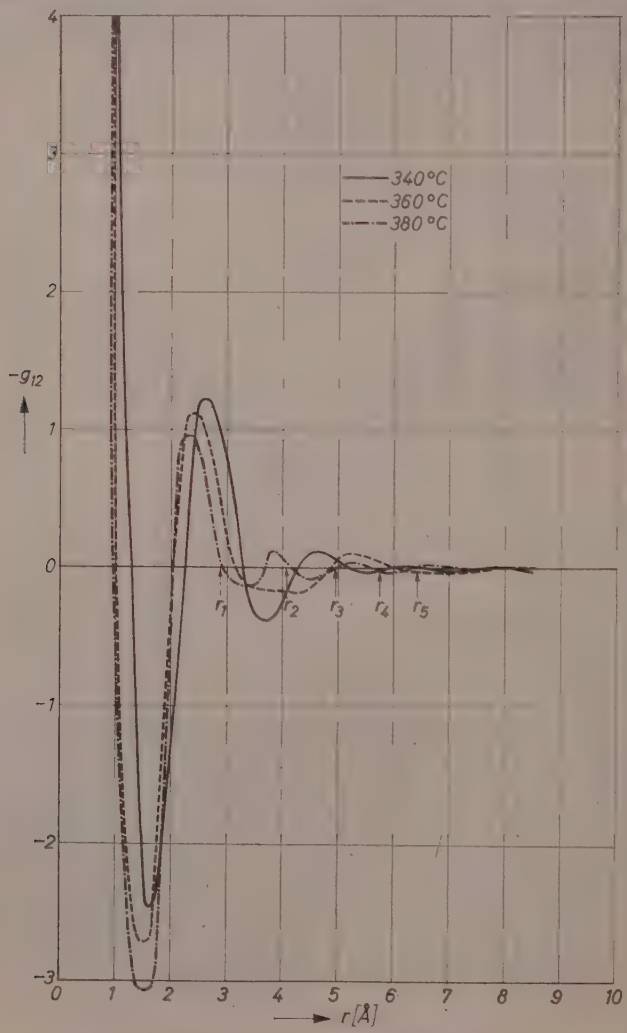


Abb. 10. Korrelationsfunktionen der Legierung mit 12,1 Atom-% *Zn*

für drei Konzentrationen ($x_2 = 0{,}121$; $x_2 = 0{,}28{,}8$; $x_2 = 0{,}447$) dargestellt.

Die Abb. 10 bis 12 zeigen die entsprechenden, durch FOURIER-Transformation erhaltenen Korrelationsfunktionen.

Eine übersichtliche (wenn auch weniger exakte) Darstellung der Ergebnisse erhält man bei Verwendung der auch von RUDMAN und AVERBACH[2] benutzten Nahordnungsparameter. Wir beschränken uns

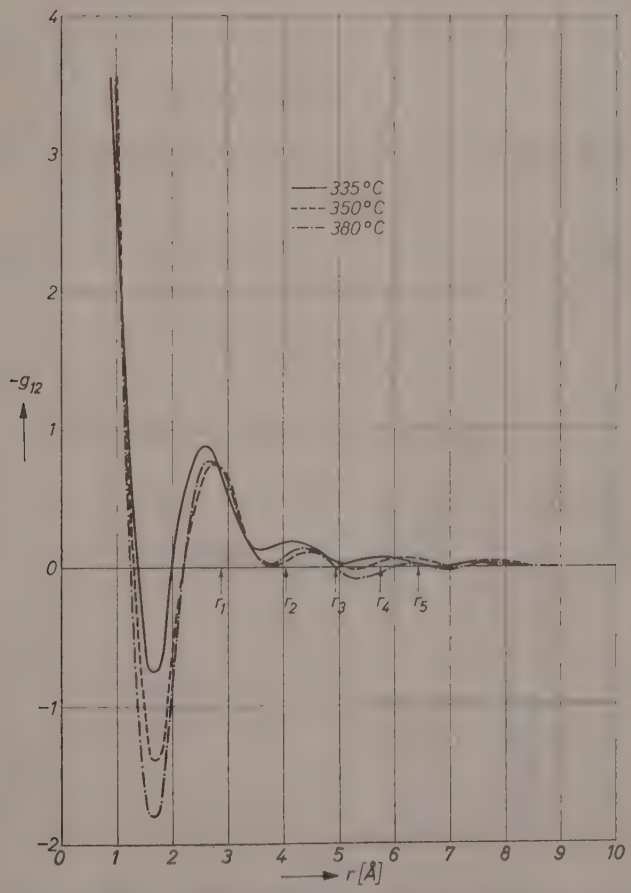


Abb. 11. Korrelationsfunktionen der Legierung mit 28,8 Atom-% *Zn*

auf die erste Koordinationsschale, so daß eine Indizierung entbehrlich ist. Dann ist der Nahordnungsparameter

$$\alpha = 1 - \frac{p_2}{x_2}, \tag{23}$$

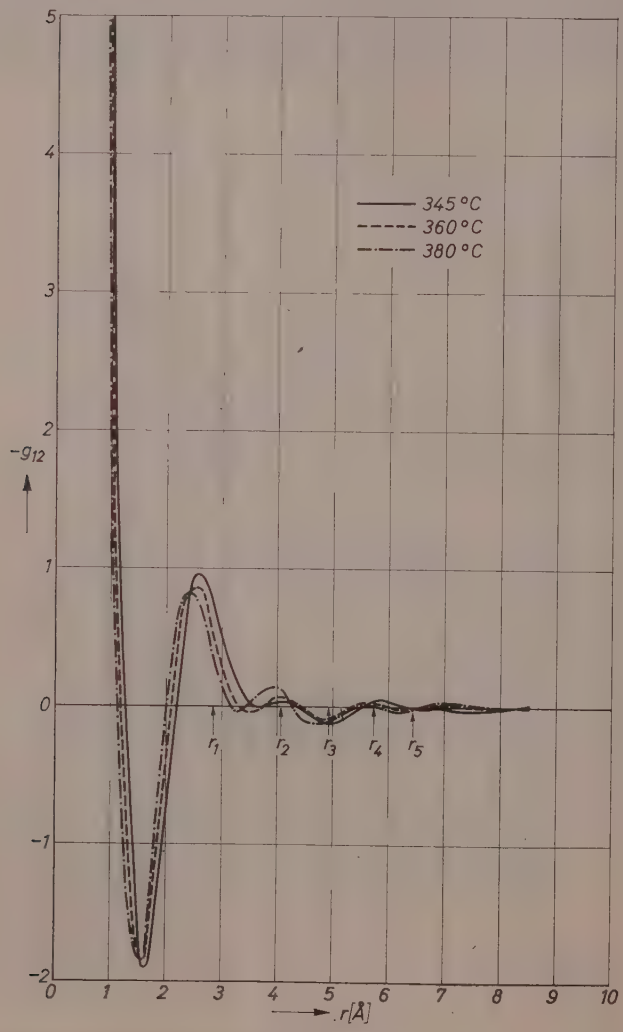


Abb. 12. Korrelationsfunktionen der Legierung mit 47,7 Atom-% *Zn*

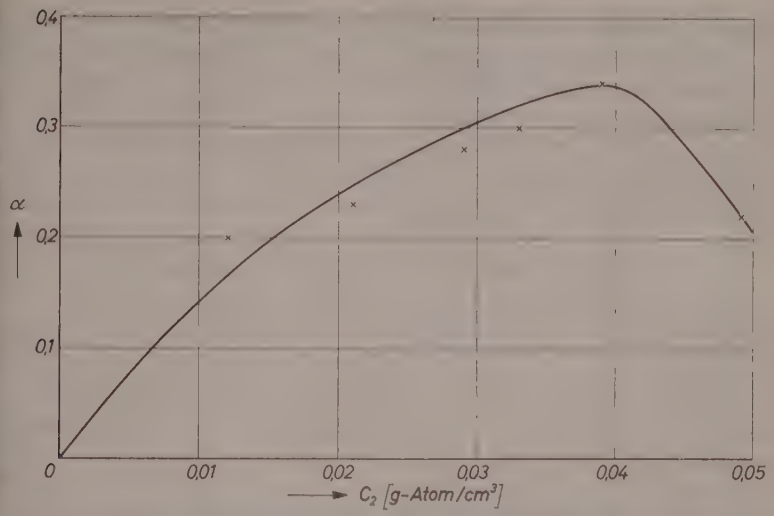


Abb. 13. Konzentrationsabhängigkeit des Nahordnungsparameters der ersten Koordinationsschale bei 380 °C

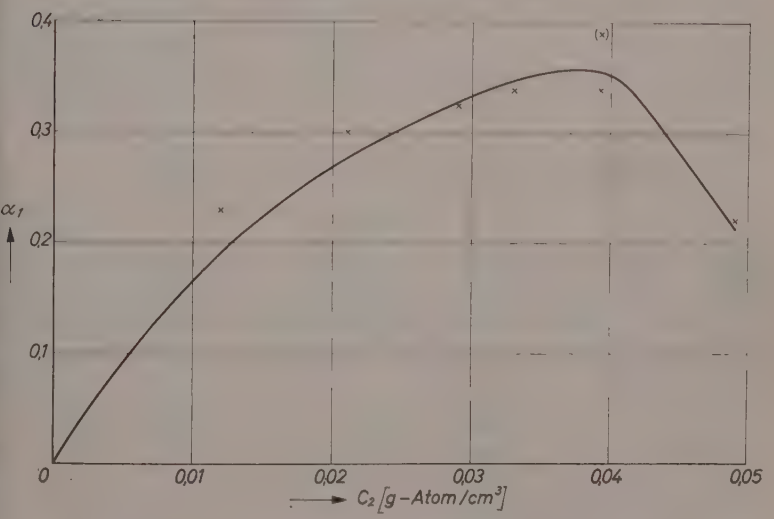


Abb. 14. Konzentrationsabhängigkeit des Nahordnungsparameters der ersten Koordinationsschale bei 360°. (+) = Meßpunkt für 356 °C

wo p_2 die Wahrscheinlichkeit ist, in der ersten Koordinationsschale um ein 1-Atom ein 2-Atom zu finden. In unserer Formulierung ist, wenn z die Koordinationszahl und r_1 den Radius der ersten Koordinationsschale bezeichnet

$$z\,p_2 = 4\,\pi\varrho_2 \int_{r_1-\varepsilon}^{r_1+\varepsilon} g_{12}^{(2)}\, r^2 dr \tag{24}$$

und

$$z\,x_2 = 4\,\pi\varrho_2 \int_{r_1-\varepsilon}^{r_1+\varepsilon} g_2^{(1)}\, r^2\, dr\,. \tag{25}$$

Wegen

$$\varrho = \frac{N_1 + N_2}{V} = \frac{\varrho_2}{x_2} \tag{26}$$

folgt daraus

$$\alpha = -\frac{4\pi\varrho}{z} \int_{r_1-\varepsilon}^{r_1+\varepsilon} g_{12}\, r^2\, dr\,. \tag{27}$$

Der Nahordnungsparameter läßt sich somit durch Integration über das Gebiet des ersten Maximums von $-g_{12}$ berechnen. Die unvermeidliche Willkür bei der Wahl der Integrationsgrenzen hat wegen der Steilheit des Maximums nur verhältnismäßig geringen Einfluß auf das Ergebnis. Die nach Gl. (27) berechneten α-Werte sind für 380 °C in Abb. 13, für 360 °C in Abb. 14* dargestellt. Es wurden die gleichen Korrelationsfunktionen benutzt, aus denen in einer früheren Arbeit[6] die Größe G_{12} berechnet worden und mit thermodynamischen Daten verglichen worden ist.

Die Genauigkeit der α-Werte schätzen wir auf $\pm$ 25 %.

V. Diskussion

Die Betrachtung der Streukurven zeigt zunächst, daß die Intensität im Gebiete kleinster Streuwinkel mit abnehmender Temperatur ansteigt. Besonders deutlich ist diese Erscheinung bei Annäherung an die Entmischungskurve ausgeprägt. Der Einfluß der Konzentration auf die Kleinwinkelstreuung ist bei mittleren Konzentrationen (wenn von der an anderer Stelle[20–22] behandelten kritischen Opaleszenz abgesehen

* Der Meßpunkt für $x_2 = 39{,}5$ in Abb. 14 liegt, wie der Vergleich mit dem Wert für $x_2 = 33{,}0$ und $x_2 = 39{,}5$, $t = 356$ °C zeigt, zu niedrig. Dies wurde bei der Zeichnung der Kurve berücksichtigt.

[20] A. Münster und K. Sagel, Naturwissenschaften **44** (1957) 535.

[21] A. Münster und K. Sagel, Mol. Phys. **1** (1958) 23.

[22] A. Münster, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 115.

wird) verhältnismäßig geringfügig; bei niedrigen Konzentrationen fällt die Intensität stark ab.

Die in der Einleitung formulierten Fragen über die Atomverteilung werden unmittelbar durch die Korrelationsfunktionen beantwortet. In der Auftragung $-g_{12}$ gegen r zeigen alle Kurven in der Gegend von r_1 ein ausgeprägtes positives Maximum. Die erste Koordinationsschale ist also im Mittel stets mit einem Überschuß der Atome vom Typ des Zentralatoms besetzt. Wir haben cluster-Bildung, wie es nach den thermodynamischen Eigenschaften[4] zu erwarten ist*.

Die Reichweite der Korrelation hängt naturgemäß von der Temperatur, und zwar primär von der Differenz gegen die Entmischungstemperatur, ab. Sehen wir wieder von der Umgebung des kritischen Punktes ab, so kann man sagen, daß der statistische Einfluß des Zentralatoms bei 380 °C nicht wesentlich über die erste Koordinationsschale hinausreicht, dagegen in der Nähe der Entmischungskurve sich bis über die fünfte Koordinationsschale erstrecken kann. Es ergibt sich somit das bemerkenswerte Resultat, daß der makroskopischen Phasentrennung eine lokale Entmischung oder, was auf dasselbe hinausläuft, eine Zunahme in der Reichweite der Korrelation lokaler Konzentrationsschwankungen vorgelagert ist. Die Deutung der Phasenumwandlungen als Schwankungserscheinungen[23, 24] wird somit erneut bestätigt. Merkwürdigerweise ist die Erscheinung unterhalb der kritischen Konzentration stärker ausgeprägt als auf der rechten Seite der Mischungslücke.

Die Frage nach der Abhängigkeit der Atomverteilung von Temperatur und Konzentration läßt sich für die erste Koordinationsschale gut an Hand des Nahordnungsparameters α übersehen. Aus den Abb. 13 und 14 sieht man, daß der Überschuß der (dem Zentralatom) gleichen Atome zunächst mit der Konzentration ansteigt, bei der kritischen Konzentration ein Maximum durchläuft, um dann wieder abzufallen. Es ist bemerkenswert, daß die kritische Konzentration sich noch 30 °C oberhalb der kritischen Temperatur in der Atomanordnung bemerkbar macht.

Die α-Werte zeigen, wie aus dem Vergleich der Abb. 13 und 14 hervorgeht, eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur. Erwartungs-

---

* Es erscheint uns zweifelhaft, ob die Verschiebungen des Maximums mit der Temperatur (zwischen 340 und 380 °C bis zu 0,3 Å) reell sind.

[23] A. Münster, Z. Naturforsch. **6a** (1951) 139.

[24] A. Münster, Z. Physik **136** (1953) 179.

gemäß nimmt die Nahordnung mit sinkender Temperatur zu. Um diese Ergebnisse noch anschaulicher zu machen, sind in Tab. 2 die mittleren Zahlen der *Zn*-Atome in der ersten Koordinationsschale um ein *Al*-Atom für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen zusammengestellt. Die ebenfalls aufgeführten Zahlen für die ideale Lösung lassen unmittelbar die Abweichung von der ungeordneten Verteilung erkennen.

Tabelle 2. *Mittlere Zahl der Zn-Atome in der ersten Koordinierungsschale um ein Al-Atom für die ideale Lösung und die feste Legierung Al—Zn bei 360° und 380° C* (kubisch flächenzentriertes Gitter $Z = 12$)

At.-% *Zn*	Ideale Lösung	*Al—Zn*-Legierung	
		380° C	360° C
12,1	1,45	1,21	1,16
22	2,64	2,00	1,90
28,8	3,46	2,50	2,34
33,2	4,00	2,70	2,58
39,0	4,70	3,10	3,00
39,5	4,75	3,15	3,05
47,7	5,75	4,50	4,45

Rudman und Averbach[2] haben aus ihren Messungen ebenfalls geschlossen, daß im System *Al—Zn* cluster-Bildung vorliegt. In den Einzelheiten weichen ihre Ergebnisse jedoch beträchtlich von den hier mitgeteilten ab. Im besonderen finden die genannten Autoren, daß

1. die Reichweite der Korrelation praktisch nicht über die erste Koordinationsschale hinausgeht,
2. der Nahordnungsparameter α zwischen 300° und 500° C nahezu unabhängig von der Temperatur ist,
3. α als Funktion der Konzentration im Bereich von 0 bis 50 Atom-% *Zn* monoton ansteigt, wobei die experimentellen Werte zwischen 0,08 und 0,16 liegen*,
4. zwischen den röntgenographischen α-Werten und den mit Hilfe der quasi-chemischen Theorie aus EMK-Messungen berechneten gute Übereinstimmung besteht.

* Die Differenz der α-Werte kann nicht dadurch erklärt werden, daß unsere höchste Meßtemperatur 380° C ist, während Rudman und Averbach bei 400° C gemessen haben.

Die Ergebnisse 1 und 2 mögen zum Teil dadurch bedingt sein, daß RUDMAN und AVERBACH[2] die Konzentrationsabhängigkeit nur bei 400 °C, die Temperaturabhängigkeit nur an der Legierung mit 10 Atom-% *Zn* gemessen haben. Die Hauptursachen der Diskrepanzen 1 bis 3 dürften jedoch in der von RUDMAN und AVERBACH benutzten experimentellen Technik (40 Stunden Belichtung im Vakuum bei 400 °C) und Auswertung (Vernachlässigung der Entschmierungskorrektur) liegen. Da wir diese Fragen bereits im Abschnitt II und III eingehend erörtert haben, gehen wir hier nicht nochmals darauf ein. Daß die quasi-chemische Theorie auf das System *Al—Zn* nicht anwendbar ist, ist an anderer Stelle[4] ausführlich gezeigt worden. Tatsächlich geht die Übereinstimmung völlig verloren, wenn man die von uns erhaltenen α-Werte benutzt. Daß auf der anderen Seite unsere röntgenographischen Ergebnisse mit den thermodynamischen Daten konsistent sind, ist auf viel allgemeinerer Grundlage (d. h. ohne die speziellen Annahmen der quasi-chemischen Theorie) bereits an anderer Stelle[6] gezeigt worden.

Herrn O. HÄFNER und Frau GIEHL danken wir für Hilfe bei der Durchführung der Messungen, Frau E. KRÄMER und Frau I. PENNDORF für die Durchführung der numerischen Rechnungen.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 240–248 (1960)

Der Einfluß von Wasser auf die Äquivalentleitfähigkeit von *HCl* in Methanol

Von

H. Strehlow

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 20. 10. 59)

Es werden Messungen der Äquivalentleitfähigkeit von *HCl*-Lösungen in Methanol mit einem Wassergehalt von 0,1 bis 15 Mol-% Wasser mitgeteilt. Wasser ist in großem Überschuß von Alkoholen eine Base. Aus den erhaltenen Leitfähigkeitsdaten und entsprechenden Messungen in Äthanol[1] erhält man Aussagen über den Unterschied der Protonenaffinität der beiden Alkohole. Die Werte sind in Übereinstimmung mit Ergebnissen, die mit der Hammettschen Säurefunktion bei diesen beiden Alkoholen erhalten worden sind.

1. Einleitung

Es ist bereits seit langem bekannt, daß der Zusatz geringer Wassermengen zu alkoholischen Lösungen starker Säuren die Leitfähigkeit erheblich herabsetzt. In Abb. 1 ist für 25 °C die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung von *HCl* in Wasser—Methanol-Mischungen dargestellt, wie sie von verschiedenen Autoren erhalten wurden. Bei Zusatz von etwa 10 Mol-% Wasser sinkt die Äquivalentleitfähigkeit

[1] H. Goldschmidt Z. physik. Chem **89** (1915) 129; I. I. Bezman and F. H. Verhoek, J. Amer. chem. Soc. **67** (1945) 1330; G. Kortüm und H. Wilski, Z. physik. Chem. Neue Folge **2** (1954) 256.

[2] T. Shedlovsky and R. L. Kay, J. physic. Chem. **60** (1956) 151.

[3] T. Shedlovsky, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1411.

[4] H. Rosenberg, Dissertation London (1950), zitiert in B. E. Conway, Electrochemical Data, Amsterdam 1952.

[5] A. R. Tourky und S. Z. Mikhail, Egypt. J. Chem. **1** (1958) 1.

[6] N. G. Foster und E. S. Amis, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 372.

von 198,5 auf etwa 100[2]. ($\Lambda^{\circ\,25^\circ}_{KCl\,(CH_3OH)} = 104{,}8$[6].) Die für eine quantitative Diskussion dieser Leitfähigkeitserniedrigung erforderlichen Messungen zwischen 0 und 15 Mol-% Wasser werden in Abschnitt 2 mitgeteilt. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 3 ausgewertet und mit entsprechenden an Äthanol erhaltenen Werten verglichen. In Abschnitt 4 schließlich sind Messungen der HAMMETTschen Säurefunktion von *HCl*-Lösungen in Wasser—Methanol-Mischungen mit *d*-Nitranilin als Indikator wiedergegeben.

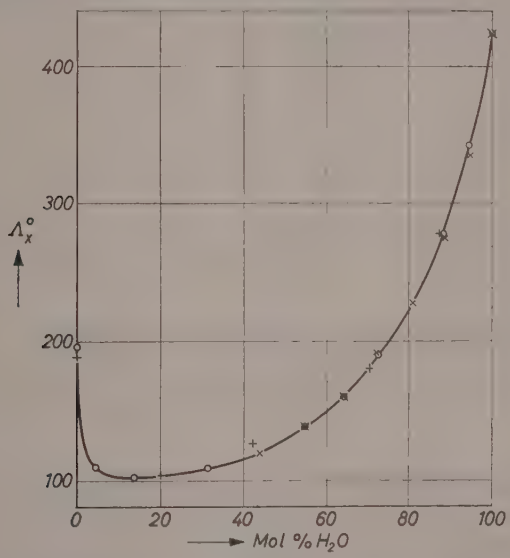


Abb. 1. Die Äquivalentleitfähigkeit von *HCl* in Methanol—Wasser-Mischungen. bei 25°C. ○ SHEDLOVSKY und KAY[2]. ● SHEDLOVSKY[3]. + ROSENBERG[4]. × TOURKY und MIKHALL[5]

2. Die Äquivalentleitfähigkeit von *HCl* in Methanol—Wasser-Mischungen bei 25°C

2a) Experimentelles

Die Lösungsmittel waren aus den mit Stickstoff entlüfteten Komponenten durch Einwaage hergestellt. Das Wasser wurde in einer Quarzapparatur doppelt destilliert, und Methanol (p.a. Merck) wurde durch Destillation über *CaO* unter Luftausschluß getrocknet. Die Eigenleitfähigkeit der Lösungsmittel war praktisch allein durch Spuren der schwachen Säuren CO_2 und Ameisensäure bedingt und konnte daher bei den Messungen vernachlässigt werden. Die Lösungen mit 0,107 bzw. 0,121 Mol-% Wasser wurden ohne weiteren Wasserzusatz zum reinen

Methanol gewonnen. Der Wassergehalt wurde nach der eigentlichen Leitfähig keitsmessung durch Titration mit KARL FISCHER-Reagenz bestimmt. Durc Einleiten von trockenem gasförmigen HCl wurden die HCl-Lösungen hergestell Der Gehalt an HCl wurde durch potentiometrische Titration mit $AgNO_3$ e mittelt, und aus der erhaltenen Stammlösung wurden durch Verdünnung d eigentlichen Meßlösungen erhalten. Hierzu wie auch zur Analyse wurden Wäg buretten verwendet, so daß der mittlere Fehler in der Konzentrationsangab kleiner als 0,1% gehalten werden konnte.

Zwei Leitfähigkeitszellen mit den Zellkonstanten 2.408_5 und 0.1528_6 cm waren nach den Angaben von JONES und BOLLINGER[7] konstruiert. Die Eichun erfolgte mit 0.01 *d* KCl-Lösung[8]. Die Elektroden waren kaum sichtbar platinie

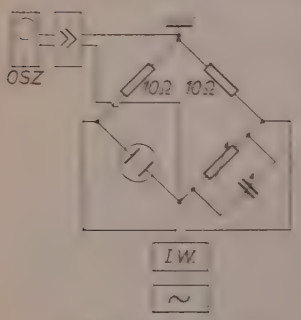


Abb. 2. Meßbrucke

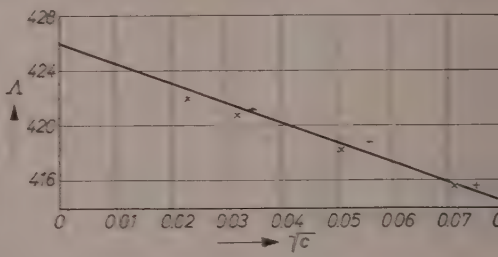


Abb. 3. Die Äquivalentleitfähigkeit von HCl i Wasser bei 25°C. × Meßreihe 1. + Meßreihe 2 Kurve berechnet nach Messungen von SHEI LOVSKY[3]

(1 Coul cm² Elektrodenfläche[9]). Die gemessenen Widerstände waren unter diese Bedingungen im Frequenzbereich von 500 bis 4000 Hz frequenzunabhängig. E wurde daher im weiteren ohne Frequenzkorrektur mit 1000 Hz gearbeitet. Ein Störung durch Adsorption an den Elektroden war bei der geringfügigen Plat nierung nicht zu befürchten.

Die Messungen wurden in einem Öthermostaten bei 25°C in einem Bereic von etwa 0,3°C durchgeführt. Die genauen Temperaturen wurden auf etw ± 0.002°C bezogen auf ein Normalthermometer gemessen und der für 25.000° gültige Widerstandswert aus den Messungen interpoliert*. Gleichzeitig konnte s der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit erhalten werden. Das Prinzip de verwendeten Brücke ist in Abb. 2 wiedergegeben. Der RC-Generator wurde m einem Impedanzwandler IW an die niederohmige Brücke (20 Ohm) angepaß Die Brückenspannung betrug 1.2 Volt. Der Vergleichswiderstand zeigte gege

* Die absolute Meßtemperatur ist wegen der möglichen Abweichungen de Normalthermometers nur mit ± 0,01° sichergestellt.

[7] G. JONES and G. M. BOLLINGER. J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 411.

[8] G. JONES and M. J. PRENDERGAST. J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 731.

[9] G. JONES and D. M. BOLLINGER. J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 280.

Eichwiderstände Abweichungen von $\leq 0{,}03\%$, die nicht berücksichtigt wurden. Als Anzeigeinstrument diente ein Schmalbandverstärker und ein Kathodenstrahloszillograph.

2b) Ergebnisse

Zur Erprobung der gesamten experimentellen Anordnung diente die Messung der Äquivalentleitfähigkeit von *HCl* in Wasser, die in Abb. 3 wiedergegeben ist. Die ausgezogene Kurve ist nach den sehr

Tabelle 1.

Äquivalentleitfähigkeit Λ_x von HCl in Methanol mit x Mol-% H_2O bei 25 °C.
m = Mol *HCl*/1000 g Lösungsmittel, c = Mol *HCl*/l

x	$m \cdot 10^4$	$c \cdot 10^4$	Λ_x	$\frac{100}{\Lambda_x}\frac{d\Lambda_x}{dT}$
0 (2)	0	0	198,5	
0,107	0		182,8	1,11
	6,189	4,869	177,3	
	12,301	$9{,}67_9$	175,1	
0,121	0	0	180,4	1,1
	$30{,}48_0$	23,99	167,8	
	$61{,}03_7$	48,02	162,4	
1,5	0	0	130,8	1,43
	6,218	4,907	125,3	
	12,395	9,783	123,2	
	$41{,}26_6$	32,57	116,8	
	65,90	52,01	113,9	
5	0	0	113,2	1,52
	5,517	4,382		
	$10{,}95_5$	$8{,}71_2$		
	$32{,}92_5$	$26{,}17_9$		
7,26 (2)	0	0	108,1	
10	0	0	103,4	1,70
	5,291	4,259	100,0	
	10,635	8,559	99,0	
	64,24	51,68	91,9	
15	0	0	102,0	1,79
	5,418	4,405	98,6	
	$10{,}05_3$	8,168	98,0	
	$30{,}11_8$	$24{,}47_7$	94,1	
	63,55	51,66	91,0	
16,47 (2)	0	0	103,2	

sorgfältigen Messungen von SHEDLOWSKY[3] berechnet. Die Meßergeb nisse an Methanol—Wasser-Mischungen sind in Tab. 1 zusammen gestellt.

Wegen der nicht vollständigen Dissoziation von *HCl* in alkoho reichen Methanol—Wasser-Mischungen sind die Neigungen der Kurve $\Lambda = \Lambda^\circ - A\sqrt{c}$ größer als sie nach der ONSAGERschen Theorie berechne werden. (Siehe hierzu SHEDLOWSKY und KAY[2].) In Abb. 4 ist d Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung Λ° gegen 100 die Molprozente Wasser, aufgetragen.

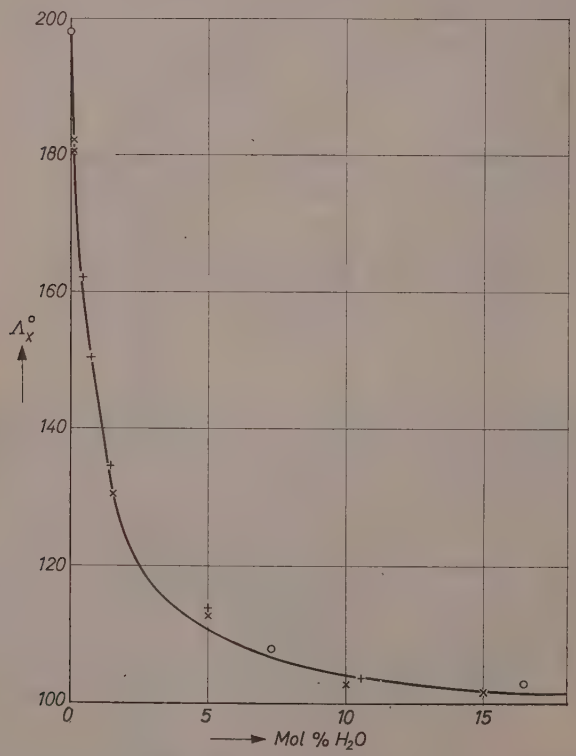


Abb. 4. Die Äquivalentleitfähigkeit von *HCl* in methanolreichen Methanol Wasser-Mischungen bei 25 °C. ○ SHEDLOVSKY und KAY[2]. × Diese Arbei + Unveröffentlichte eigene Messungen geringerer Genauigkeit. Ausgezoger Kurve berechnet nach Gl. (5)

3. Diskussion der Leitfähigkeitsmessungen

Wie bereits aus Messungen der HAMMETTschen Säurefunktion an Alkohol-Wasser-Mischungen bekannt ist, wird die Protonenaffinität einer solchen Mischung gegenüber reinem Alkohol stark heraufgesetzt: Das Wasser verhält sich in großem Alkoholüberschuß wie eine Base (siehe Abschnitt 4). Hierdurch wird verständlich, daß die auf dem Sprungmechanismus[10] beruhende hohe Protonenleitfähigkeit im Alkohol durch Wasserzusatz vermindert wird. Das Gleichgewicht der Reaktion

$$CH_3OH_2^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3OH \tag{1}$$

ist bereits bei kleinen Wasserkonzentrationen wegen der größeren Basizität des Wassers nach rechts verschoben. Für ein Proton in Form von H_3O^+, das fast ausschließlich von CH_3OH-Molekülen umgeben ist, ist ein Sprungmechanismus wegen der unterschiedlichen Bindungsenergie des Protons am H_2O bzw. CH_3OH kaum möglich. Das H_3O^+-Ion bewegt sich in Alkohol mit einer Äquivalentleitfähigkeit Λ_1°, die vergleichbar ist mit Λ° für normale Ionen ähnlicher Größe. Erst wenn bei höherer Wasserkonzentration die Wahrscheinlichkeit der Begegnung von H_3O^+ mit H_2O größer wird, tritt wieder der Sprungmechanismus auf, der dann in reinem Wasser ganz ausgeprägt ist.

Dieser qualitative Ansatz läßt sich quantitativ auswerten. Es sei zunächst angenommen, daß die Leitfähigkeitsänderung bei niedrigem Wassergehalt ausschließlich auf das Proton zurückzuführen ist. Hierfür spricht die in dem untersuchten Bereich praktisch konstante Leitfähigkeit protonenfreier Elektrolyte. Die Leitfähigkeit Λ_x° der Lösung mit dem Molenbruch x an Wasser setzt sich dann zusammen aus der konstanten Leitfähigkeit der Chlorionen $\Lambda_{Cl^-}^\circ$, aus der der H_3O^+-Ionen Λ_1° mit normaler Leitfähigkeit und aus der der $CH_3OH_2^+$-Ionen Λ_2°, die durch den speziellen Protonentransport erhöht ist.

$$\Lambda_x^\circ = \Lambda_{Cl^-}^\circ + x_1\Lambda_1^\circ + (1 - x_1)\,\Lambda_2^\circ. \tag{2}$$

x_1 und $1 - x_1$ bedeuten dabei den Molenbruch der H^+-Ionen in der Form H_3O^+ (x_1) bzw. $CH_3OH_2^+$ ($1 - x_1$). Für die Reaktion (1) gilt das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{x_1\,(1-x)}{(1-x_1)\,x} = K\,. \tag{3}$$

[10] E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34** (1928) 546; A. GIERER und K. WIRTZ, Ann. Physik (6) **6** (1949) 257; E. WICKE, M. EIGEN und T. ACKERMANN, Z. physik. Chem. Neue Folge **1** (1954) 340.

Aus Gl. (3) erhält man für x_1

$$x_1 = \frac{Kx}{1 + (K-1)x} \tag{4}$$

und aus Gl. (2)

$$\Lambda_x^\circ = \Lambda_0^\circ - K(\Lambda_0^\circ - \Lambda_w^\circ)\frac{x}{1 + (K-1)x}, \tag{5}$$

wobei Λ_0° die Leitfähigkeit von HCl in reinem Methanol ($\Lambda_0^\circ = \Lambda_2^\circ + \Lambda_{Cl^-}^\circ$) und Λ_w° die (hypothetische) Leitfähigkeit von HCl in fast reinem Methanol mit den Protonen in der H_3O^+-Form bedeuten ($\Lambda_w^\circ = \Lambda_1^\circ + \Lambda_{Cl^-}^\circ$). Λ_x° und Λ_0° sind aus Tab. 1 bzw. Abb. 4 zu entnehmen. Λ_w° und

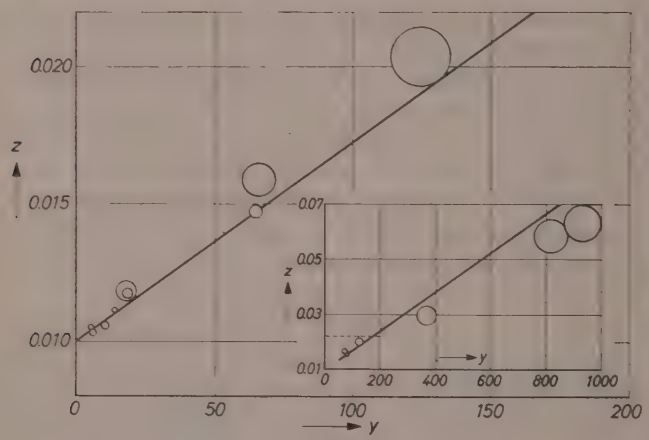


Abb. 5

K müssen als Parameter den Messungen entnommen werden. Zweckmäßig wird hierzu $z = \frac{1}{\Lambda_0^\circ - \Lambda_x^\circ}$ gegen $y = \frac{1-x}{x}$ aufgetragen. y hat die Bedeutung: Anzahl Methanolmoleküle/Anzahl Wassermoleküle. Aus der resultierenden Geraden $z = a + by$, die in Abb. 5 wiedergegeben ist, lassen sich aus dem Ordinatenschnittpunkt $a = \frac{1}{\Lambda_0^\circ - \Lambda_w^\circ}$ und $b = \frac{1}{K(\Lambda_0^\circ - \Lambda_w^\circ)}$ die Größen K und Λ_w° ermitteln. Man erhält so $K = 139 \pm 10$ und $\Lambda_w^\circ = 98{,}5 \pm 2$.

Die in Abb. 4 eingezeichnete Kurve ist mit diesen Werten nach Gl. (5) berechnet. In Abb. 6 ist der Temperaturkoeffizient der Äquivalentleitfähigkeit von HCl in Methanol—Wasser-Mischungen als Funktion des Wassergehaltes dargestellt. Der für den speziellen

Protonenleitfähigkeitsmechanismus charakteristische niedrige Temperaturkoeffizient nimmt mit steigendem Wassergehalt Werte an, die im wesentlichen durch den Temperaturkoeffizienten der Viskosität des Lösungsmittels bedingt sind.

Entsprechende Messungen der Leitfähigkeit von *HCl* in Wasser-Äthanol-Mischungen von BEZMAN und VERHOEK[1] ergeben nach analoger Auswertung $K_{C_2H_5OH} = 250$ und $\Lambda_w^0 = 84{,}3$. Die Basizität des Wassers ist also in Äthanol noch größer als in Methanol. Das Wasser

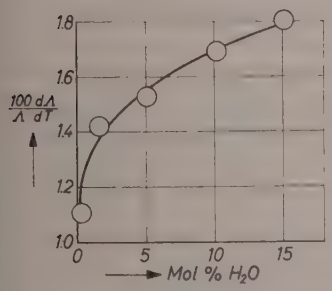


Abb. 6

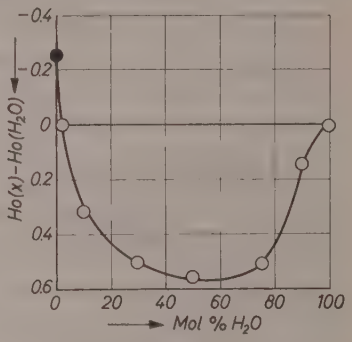


Abb. 7

Abb. 6. Der Temperaturkoeffizient der Äquivalentleitfähigkeit von *HCl* in Methanol—Wasser-Mischungen bei 25 °C

Abb. 7. Die HAMMETTsche Säurefunktion von 0,1 n *HCl*-Lösungen in Methanol—Wasser-Mischungen

spielt in den beiden Lösungsmitteln eine ähnliche Rolle wie ein HAMMETTscher Indikator vom Anilintypus. Es ist daher möglich, aus den Leitfähigkeitsmessungen die Änderung der HAMMETTschen Säurefunktion H_0 für hochverdünnte *HCl*-Lösungen gleicher Konzentration in den beiden Lösungsmitteln zu gewinnen nach

$$H_{0\,(CH_3OH)} - H_{0\,(C_2H_5OH)} = \log \frac{K_{C_2H_5OH}}{K_{CH_3OH}} = \log \frac{250}{139} = 0{,}25.$$

Im Unterschied zu dem üblichen HAMMETTschen Verfahren (siehe Abschnitt 4) wird hier das kleine Wassermolekül als HAMMETT-Indikator verwendet. Ferner wird hier das Gleichgewicht für den Indikator I

$$I + H^+ \rightleftharpoons IH^+ \tag{6}$$

nicht auf optischem Wege, sondern durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt. (Mit $I = H_2O$ und $H^+ = ROH_2^+$.)

4. Die HAMMETTsche Säurefunktion von 0,1 n *HCl* Lösungen in Methanol—Wasser-Mischungen

Von BRAUDE und STERN[11] ist der Einfluß der Basizität des Wassers in Äthanol—Wasser-Mischungen eingehend diskutiert worden. Ähnliche Ergebnisse wurden in dieser Arbeit für Methanol—Wasser-Mischungen erhalten. Die Messungen wurden mit $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ n *p*-Nitranilin-Lösungen in einem Zeiss-Spektralfotometer M4Q bei $21 \pm 2\,^{\circ}C$ erhalten. Die Extinktion des Indikators in der sauren bzw. der basischen Form wurde in konzentrierter *HCl* bzw. nach Zugabe geringer Mengen Alkali gemessen. Abb. 7 zeigt für 0,1 n *HCl*-Lösungen die so erhaltenen Werte der HAMMETTschen Säurefunktion, bezogen auf den Wert in reinem Wasser. Der Wert in reinem Methanol wurde einer früheren Arbeit entnommen[12]. Mit den Messungen von BRAUDE und STERN[11] erhält man für die Differenz $H_{0(CH_3OH)} - H_{0(C_2H_5OH)}$ in 0,1 n *HCl* Lösungen gemessen mit *p*-Nitranilin den Wert 0,14, der mit dem im vorangehenden Abschnitt aus Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen hinreichend übereinstimmt.

Frau E. SÜLING und Frau M. HASSE danke ich für wertvolle Hilfe bei den Messungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Anmerkung bei der Korrektur: Aus EMK Messungen an der Kette

$$Pt, H_2 \mid HCl, CH_3OH, H_2O, AgCl \mid Ag$$

erhält J. KOSIKALLIO [Suomen Kemistilehti **30B** (1957) 38; 43; Z. **1959**, 15586] für die durch Gleichung (3) definierte Gleichgewichtskonstante $K = 137 \pm 4$ (unser Wert: $K = 139 \pm 10$). Aus älteren Leitfähigkeitsmessungen [L. THOMAS und E. MARUM, Z. physik. Chem. **143** (1929)191] errechnet dieser Autor $K = 98$.

[11] E. A. BRAUDE and E. S. STERN, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1976.

[12] H. STREHLOW, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 827.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 249—264 (1960)

Über das Trennpotential thermisch gesteuerter Gegenstrom-Gaszentrifugen

II. Unsymmetrischer Trennprozeß

Von

W. Bulang, W. Groth, I. Jordan, W. Kolbe, E. Nann und K. H. Welge

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

Mit 18 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 7. 11. 59)

In einer früheren Arbeit[1] war über das Trennpotential thermisch gesteuerter Gegenstromzentrifugen für den Fall symmetrischer Trennprozesse berichtet worden. Die Theorie und die Trennversuche wurden nunmehr auf den Fall unsymmetrischer Trennvorgänge ausgedehnt. Dabei zeigte sich das für praktische Zwecke der Isotopentrennung wichtige Ergebnis, daß das Maximum des Trennpotentials nicht bei $\Theta = 0{,}5$ (symmetrischer Trennprozeß), sondern etwa bei $0{,}3 < \Theta < 0{,}4$ erreicht wird. Bei diesem Abzapfverhältnis ist die Anreicherung der leichten Fraktion erheblich größer als im symmetrischen Fall (Θ = Molstrom der leichten Fraktion: Gesamtmolstrom).

I. Zur Theorie des Trennpotentials

Das Trennpotential δU eines Einzelelementes, in dem der Molstrom G mit dem Molenbruch N in den angereicherten Molstrom ΘG mit dem Molenbruch N' und den abgereicherten Molstrom $(1-\Theta)G$ mit dem Molenbruch N'' zerlegt wird, ist in der von K. Cohen[2] wiedergegebenen Theorie der idealen Kaskaden für den Fall kleiner Anreicherungen ($\alpha - 1 = \varepsilon \ll 1$) durch

$$\delta U = \frac{\Theta}{1-\Theta}\,\frac{G\cdot\varepsilon^2}{2} \tag{1}$$

(Θ = Abzapfverhältnis) bestimmt.

Für große Werte von α wurde das Trennpotential von Cohen nur für symmetrische Prozesse $\left(R' = \alpha R;\ R'' = \frac{1}{\alpha}R\right)$ zu

$$\delta U = G\,\frac{(\alpha-1)\ln\alpha}{\alpha+1} \tag{2}$$

angegeben.

[1] W. Groth und K. H. Welge, Z. physik. Chem. Neue Folge **19** (1959) 1.

[2] K. Cohen, The Theory of Isotope Separation as applied to the Large Scale Production of $U^{2\,5}$. National Nuclear Energy Series, Manhattan, Project Technical Section, Division III, Vol. I B, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1957.

Bei unsymmetrischen Trennprozessen $\left(R' = \alpha R;\quad R'' = \frac{1}{\beta} R\right.$ gehen die für symmetrische Vorgänge geltenden Ausdrücke für da Abzapfverhältnis

$$\Theta = \frac{1 + \alpha R}{(1 - \alpha)(1 - R)} \quad \text{bzw.} \quad 1 - \Theta = \frac{\alpha + R}{(1 + \alpha)(1 + R)} \tag{3}$$

in

$$\Theta = \frac{\left(1 - \frac{1}{\beta}\right)(1 + \alpha R)}{\left(\alpha - \frac{1}{\beta}\right)(1 - R)} \quad \text{bzw.} \quad 1 - \Theta = \frac{(\alpha - 1)\left(1 + \frac{1}{\beta} R\right)}{\left(\alpha - \frac{1}{\beta}\right)(1 - R)} \tag{4}$$

über.

Das durch

$$\delta U = \Theta G V(R') + (1 - \Theta) G V(R'') - G V(R) \tag{5}$$

definierte Trennpotential [$V(R)$ = Wertfunktion] soll definitions gemäß unabhängig von R sein, so daß

$$\frac{\delta U}{G} = \Theta V(R') + (1 - \Theta) V(R'') - V(R) = C \tag{6}$$

einen konstanten Wert besitzt.

Einsetzen von Gl. (4) ergibt

$$C = \frac{\left(1 - \frac{1}{\beta}\right)(1 + \alpha R)}{\left(\alpha - \frac{1}{\beta}\right)(1 + R)} V(\alpha R) + \frac{(\alpha - 1)\left(1 + \frac{1}{\beta} R\right)}{\left(\alpha - \frac{1}{\beta}\right)(1 + R)} V\left(\frac{1}{\beta} R\right) - V(R) \tag{7}$$

bzw.

$$\begin{aligned} C\left(\alpha - \frac{1}{\beta}\right)(1 + R) &= \left(1 - \frac{1}{\beta}\right)(1 + \alpha R)\, V(\alpha R) \\ &+ (\alpha - 1)\left(1 + \frac{1}{\beta} R\right) V\left(\frac{1}{\beta} R\right) - \left(\alpha - \frac{1}{\beta}\right)(1 + R)\, V(R) \\ &= \left(1 - \frac{1}{\beta}\right) F(\alpha R) + (\alpha - 1) F\left(\frac{1}{\beta} R\right) - \left(\alpha - \frac{1}{\beta}\right) F(R). \end{aligned} \tag{8}$$

Die allgemeine Lösung dieser Funktionalgleichung lautet*:

$$\begin{aligned} (1 + R)\, V(R) &= A + B R + C\left(\alpha - \frac{1}{\beta}\right) \\ &\left[\frac{1}{\left(1 - \frac{1}{\beta}\right) \ln \alpha + (\alpha - 1) \ln \beta} + \frac{R}{\alpha\left(1 - \frac{1}{\beta}\right) \ln \alpha + \frac{1}{\beta}(\alpha - 1) \ln \frac{1}{\beta}}\right] \ln R/R_0 \\ &= A + B R + C\left(\alpha - \frac{1}{\beta}\right)(a + b R) \ln R/R_0 \end{aligned} \tag{9}$$

* Wir verdanken diese Lösung Herrn Dr. P. MÜLLER, Institut für Instru mentelle Mathematik der Universität Bonn.

$$a = \frac{1}{\left(1 - \frac{1}{\beta}\right) \ln \alpha + (\alpha - 1) \ln \beta} \qquad b = \frac{1}{\alpha \left(1 - \frac{1}{\beta}\right) \ln \alpha + \frac{1}{\beta} (\alpha - 1) \ln \frac{1}{\beta}}. \tag{9a}$$

Die Konstanten A und B können aus der Forderung

$$V(R_0) = \left(\frac{d\,V(R)}{d\,R}\right)_{R_0} = 0, \tag{10}$$

wo R_0 der Molenbruch des natürlichen Gemisches ist, bestimmt werden; es ergibt sich

$$A = C\left(\alpha - \frac{1}{\beta}\right)(a + b\,R_0)$$

$$B = -C\left(\alpha - \frac{1}{\beta}\right)(a + b\,R_0)\frac{1}{R_0}, \tag{11}$$

so daß

$$(1 + R)\,V(R) = C\left(\alpha - \frac{1}{\beta}\right)(a + b\,R_0) - C\left(\alpha - \frac{1}{\beta}\right)(a + b\,R_0)\frac{R}{R_0}$$

$$+ C\left(\alpha - \frac{1}{\beta}\right)(a + b\,R) \ln R/R_0 \tag{12}$$

$$= C\left(\alpha - \frac{1}{\beta}\right)\left[(a + b\,R_0)\left(1 - \frac{R}{R_0}\right) + (a + b\,R) \ln \frac{R}{R_0}\right]$$

und

$$V(R) = C\left(\alpha - \frac{1}{\beta}\right) \cdot b\left[\left(\frac{a}{b} + R_0\right)\frac{R_0 - R}{R_0(1 + R)} + \left(\frac{a}{b} + R\right)\frac{1}{1 + R} \ln \frac{R}{R_0}\right] \tag{13}$$

wird.

C soll von R und R_0 unabhängig sein.

Falls

$$C = \frac{1}{\left(\alpha - \frac{1}{\beta}\right) b} \tag{14}$$

gewählt wird, wird

$$V(R) = \left(\frac{a}{b} + R_0\right)\frac{R_0 - R}{R_0(1 + R)} + \left(\frac{a}{b} + R\right)\frac{1}{1 + R} \ln R/R_0. \tag{15}$$

Einsetzen von Gl. (9a) ergibt

$$\delta U = G\,\frac{\alpha\left(1 - \frac{1}{\beta}\right) \ln \alpha - \frac{1}{\beta}(\alpha - 1) \ln \beta}{\alpha - \frac{1}{\beta}}$$

$$= G\,\frac{\alpha(\beta - 1) \ln \alpha - (\alpha - 1) \ln \beta}{\alpha\beta - 1}. \tag{16}$$

Aus Gl. (16) folgt für den Fall $\alpha = \beta$ in Übereinstimmung mit Gl. (2):

$$\delta U = G \frac{(\alpha - 1) \ln \alpha}{\alpha + 1}. \tag{17}$$

Aus den gemessenen Trennfaktoren α und β der leichten und der schweren Fraktion lassen sich nach Gl. (4) die Abzapfverhältnisse und nach Gl. (16) die Trennpotentiale berechnen.

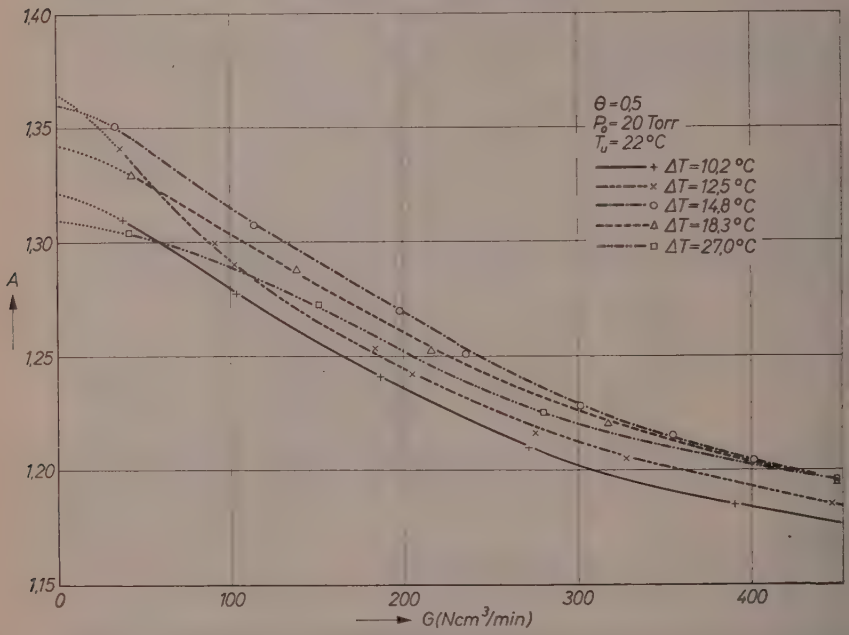


Abb. 1. Anreicherung A in Abhängigkeit vom Durchsatz G (ZG 3 A, Argon, 290 m/sec)

II. Experimentelle Ergebnisse

Die Abhängigkeit des Trennpotentials vom Abzapfverhältnis wurde mit den Gaszentrifugenmodellen ZG 3 und ZG 5, deren Konstruktion an anderer Stelle[3,4] beschrieben wurde, experimentell bestimmt.

Die Versuche mit dem Zentrifugenmodell ZG 3 wurden im Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, Brasilien, die mit dem Modell ZG 5 in Bonn durchgeführt.

[3] K. Beyerle und W. Groth, Proceedings of the Symposium on Isotope Separation, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1958.

[4] W. Groth, Nukleonik 1 (1958) 68.

Die Umfangsgeschwindigkeit betrug bei der *ZG* 3 290 m/sec, bei der *ZG* 5 298 m/sec; die innere Rotorlänge der *ZG* 3 ist 66,5 cm, die der *ZG* 5 113,0 cm, der innere Durchmesser in beiden Fällen 18,5 cm.

Zunächst wurde mit beiden Modellen bei symmetrischem Abzapfen die Abhängigkeit der Anreicherung $A = \alpha^2$ vom Durchsatz bestimmt. Bei den *ZG* 3-Versuchen wurde die Temperatur des unteren Rotordeckels konstant gehalten ($t_u = 23{,}5\,°\mathrm{C}$), die des oberen Deckels von

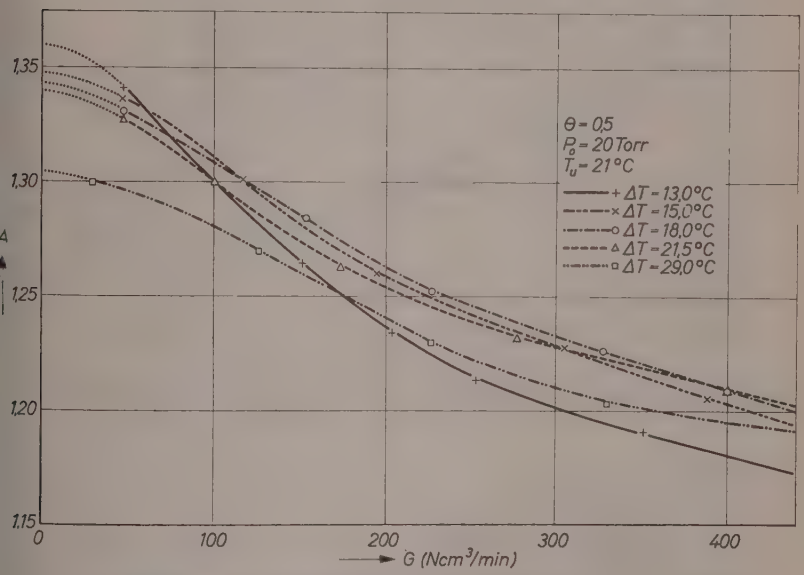


Abb. 2. Anreicherung A in Abhängigkeit vom Durchsatz G (*ZG* 3 *B*, Argon, 290 m/sec)

$t_0 = 33{,}5\,°\mathrm{C}$ bis $t_0 = 52{,}5\,°\mathrm{C}$ variiert. Bei den Versuchen mit der *ZG* 5 wurde ebenfalls die Temperatur des unteren Rotordeckels konstant gehalten ($t_u = 20{,}0\,°\mathrm{C}$), die des oberen bei jedem Durchsatz so weit gesteigert, bis das Maximum der Anreicherung überschritten wurde.

Die Ergebnisse sind in den Abb. 1 bis 3 dargestellt. Abb. 1 und 2 geben zwei Meßreihen wieder, die mit zwei *ZG* 3-Modellen durchgeführt wurden, Abb. 3 die entsprechenden Ergebnisse mit der *ZG* 5. Es zeigt sich in beiden Fällen, daß bei kleinen Durchsätzen hohe Anreicherungen bei verhältnismäßig geringen Temperaturdifferenzen zwischen oberem und unterem Rotordeckel erreicht werden, während

bei großen Durchsätzen die zur Erzielung hoher Anreicherungen er forderlichen Temperaturdifferenzen größer werden. Bei jedem Durch satz gibt es eine optimale Temperaturdifferenz. Die mit ihr mit den Modell *ZG* 5 erzielten Anreicherungen sind in Abb. 4 dargestellt.

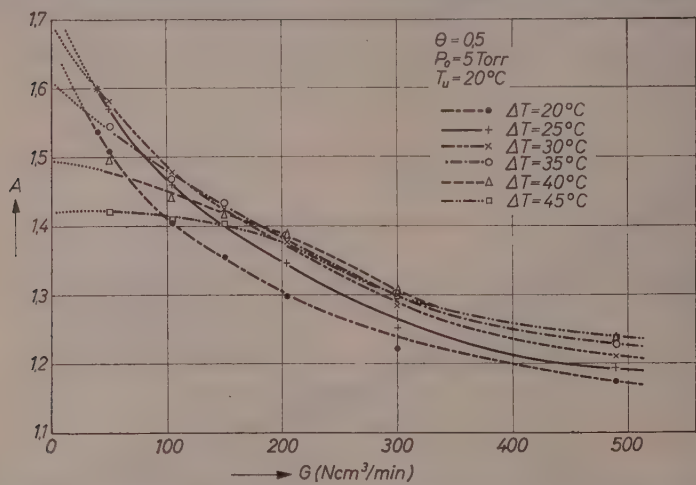


Abb. 3. Anreicherung A in Abhängigkeit vom Durchsatz G (*ZG* 5, Argon, 298 m/sec)

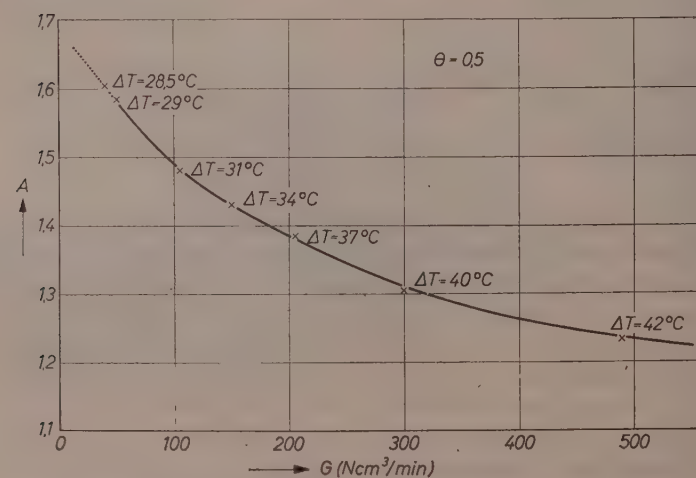


Abb. 4. Anreicherung A in Abhängigkeit vom Durchsatz G (*ZG* 5, Argon, 298 m/sec)

Alle Meßpunkte sind Mittelwerte aus mehreren massenspektrometrischen Bestimmungen; besonders sorgfältig wurden die Messungen bei großen Durchsätzen durchgeführt.

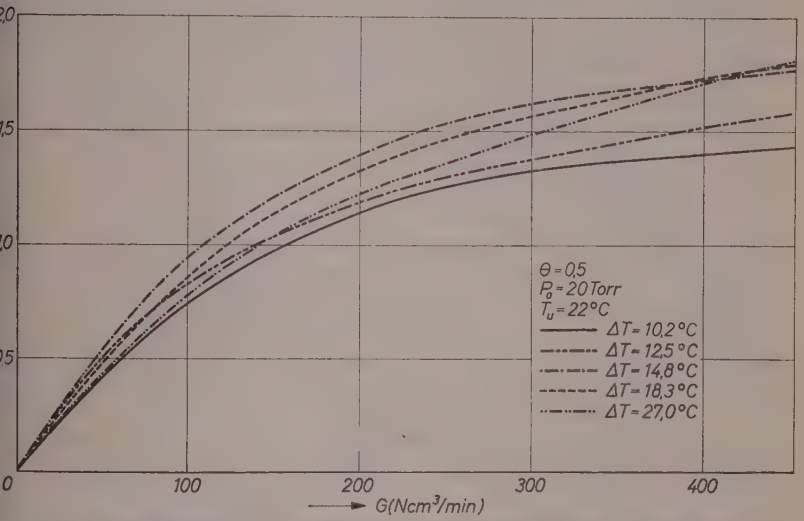


Abb. 5. Trennpotential δU in Abhängigkeit vom Durchsatz G (*ZG* 3 *A*, Argon, 290 m/sec)

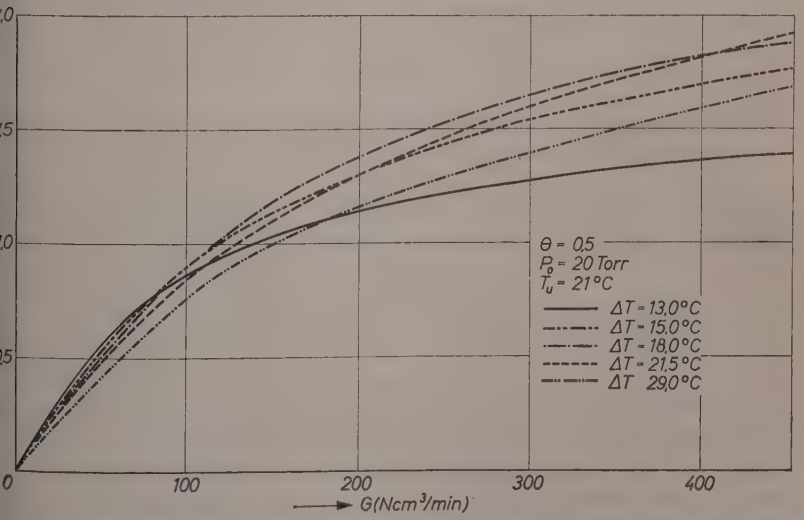


Abb. 6. Trennpotential δU in Abhängigkeit vom Durchsatz G (*ZG* 3 *B*, Argon, 290 m/sec)

Aus der gemessenen (A, G)-Abhängigkeit wurde das Trennpotential nach der für symmetrische Trennprozesse gültigen Formel (17) berechnet. Die Ergebnisse sind in den Abb. 5 bis 8 dargestellt.

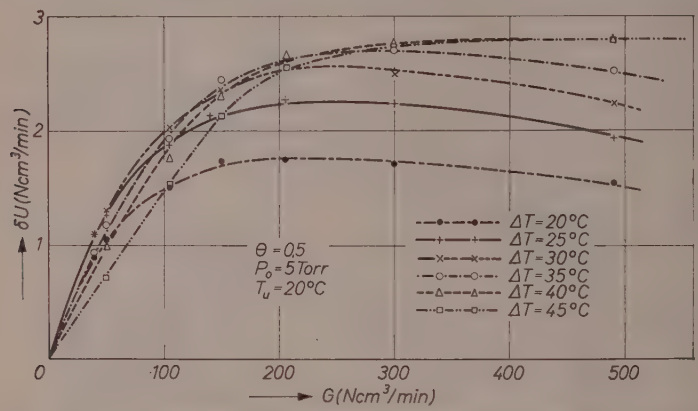


Abb. 7. Trennpotential δU in Abhängigkeit vom Durchsatz G (ZG 5, Argon, 298 m/sec)

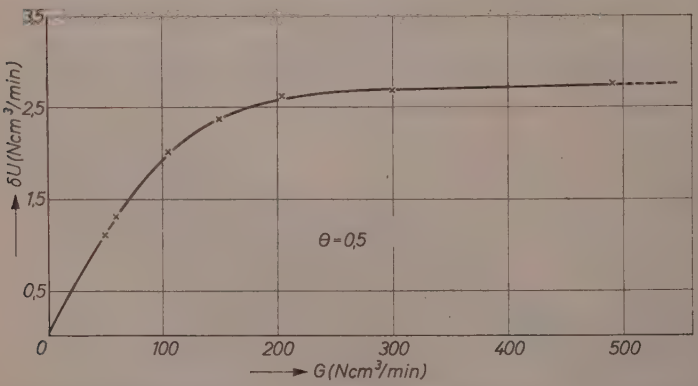


Abb. 8. Trennpotential δU in Abhängigkeit vom Durchsatz G (ZG 5, Argon, 298 m/sec)

Die Kurven der Abb. 5 und 6 sind aus den in Abb. 1 und 2 wiedergegebenen Anreicherungen, die mit der ZG 3 gewonnen wurden, berechnet worden. Abb. 7 entspricht den in Abb. 3, Abb. 8 den in Abb. 4 dargestellten Ergebnissen mit der ZG 5 bei jeweils optimaler Temperaturdifferenz; diese Kurve ist die Einhüllende der in Abb. 7 enthaltenen Kurven.

Auch im Falle des Trennpotentials sind die zu optimalen Werten führenden Temperaturdifferenzen vom Durchsatz abhängig. Aus den Abb. 5 und 6 geht hervor, daß der Anstieg des Trennpotentials bei großen Durchsätzen um so steiler ist, je größer die verwendete Temperaturdifferenz ist. Aus experimentellen Gründen konnte der Durchsatz bei der *ZG* 3 nur bis etwa 400 Ncm³/min gesteigert werden, so

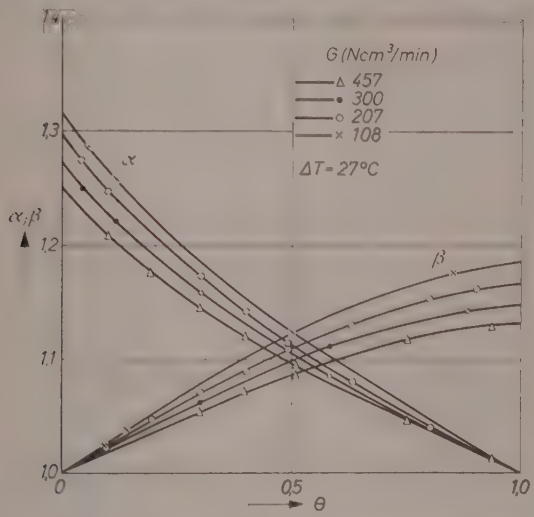


Abb. 9. Anreicherungen α und β in Abhängigkeit von θ (*ZG* 3 *B*, Argon, 290 m/sec, ΔT = 27 °C)

daß der bei dem längeren Rotor der *ZG* 5 und den höchsten Temperaturdifferenzen erreichte Grenzwert des Trennpotentials in diesem Falle noch nicht erkennbar ist. Bemerkenswert ist die aus Abb. 7 hervorgehende theoretisch verständliche Tatsache, daß sich bei geringeren Temperaturdifferenzen ein Maximum des Trennpotentials ergibt, das bei größeren Durchsätzen wieder absinkt.

Die Versuche zur Bestimmung des Trennpotentials in Abhängigkeit vom Abzapfverhältnis wurden bei verschiedenen Gesamtdurchsätzen durchgeführt.

Die Abb. 9 und 10 zeigen die Abhängigkeit der Trennfaktoren der leichten und der schweren Fraktionen in Abhängigkeit vom Abzapfverhältnis Θ bei zwei verschiedenen Temperaturdifferenzen, die mit der *ZG* 3 gewonnen wurde. Abb. 11 gibt die entsprechenden Kurvenscharen der *ZG* 5 bei konstanter Temperaturdifferenz wieder. Aus den

Abb. 9 und 10 geht hervor, daß der Verlauf der Kurven von der Temperaturdifferenz beeinflußt wird. Die Unsymmetrie der α-und β-Kurven ist ferner durch die experimentelle Anordnung der Gaszuführung und -ableitung bedingt.

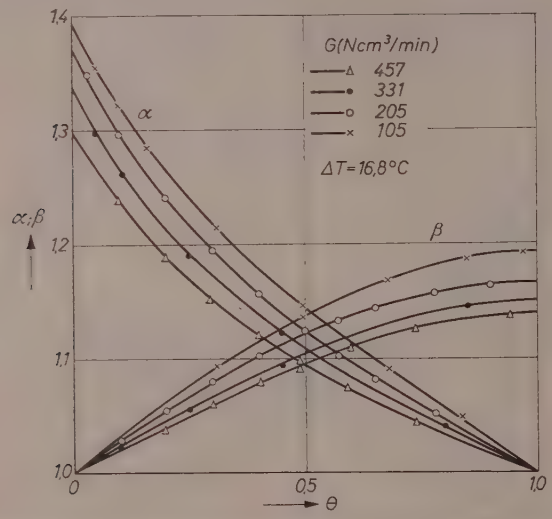


Abb. 10. Anreicherungen α und β in Abhängigkeit von θ ($ZG\,3\,B$, Argon, 290 m/sec, $\Delta\,T = 16{,}8\,^\circ$C)

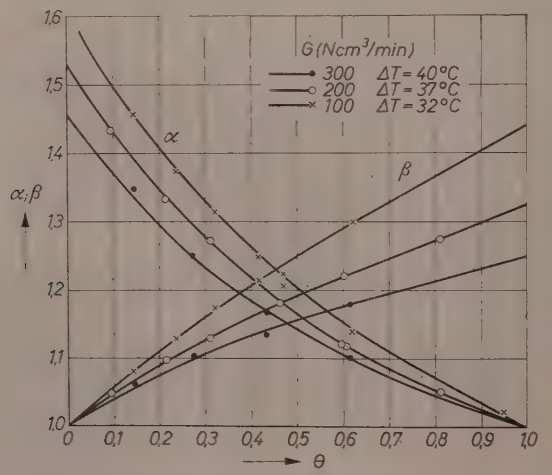


Abb. 11. Anreicherungen α und β in Abhängigkeit von θ ($ZG\,5$, Argon, 298 m/sec)

Für den Schnittpunkt der α- und β-Kurven folgt aus Gl. (4) der Wert

$$\Theta = \frac{1 + \alpha R}{(\alpha + 1)(1 + R)}, \tag{18}$$

der für $R \ll 1$ in

$$\Theta = \frac{1}{\alpha + 1} \tag{19}$$

übergeht.

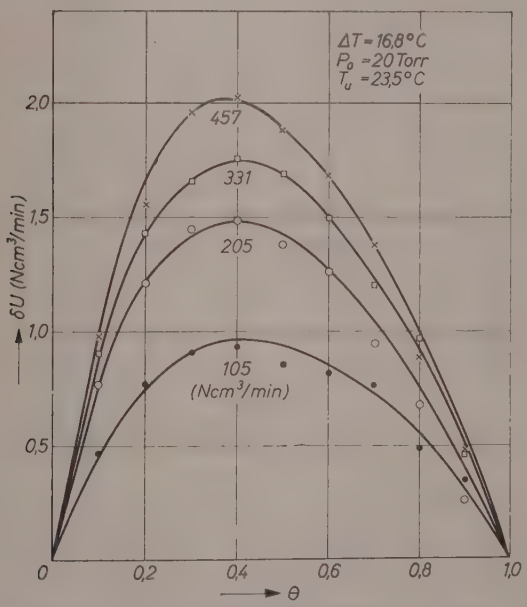


Abb. 12. Trennpotential δU in Abhängigkeit von θ (ZG 3 B, Argon, 290 m/sec, $\Delta T = 16{,}8\,°\,C$)

Aus den gemessenen Anreicherungen α und β in Abhängigkeit vom Abzapfverhältnis läßt sich nach Gl. (16) das Trennpotential berechnen. Die den Abb. 9 bis 11 entsprechenden Ergebnisse sind in den Abb. 12 bis 14 wiedergegeben. Das Maximum des Trennpotentials liegt sowohl bei den Versuchen mit der ZG 3 als auch mit der ZG 5 nicht beim symmetrischen Trennprozeß ($\Theta = 0{,}5$), sondern bei $0{,}3 < \Theta < 0{,}4$. Ein Vergleich mit den Kurven für die Abhängigkeit der Anreicherung der leichten Fraktion vom Abzapfverhältnis zeigt, daß das maximale Trennpotential bei wesentlich höheren Anreicherungen der leichten Komponente erreicht wird als einem symmetrischen Trennvorgang

entspricht. Diese Tatsache ist besonders für die Anreicherung der leichten Uranisotope von Wichtigkeit.

Die Abb. 15 bis 17 geben die den Abb. 9 bis 11 entsprechenden Gesamtanreicherungen $A = \alpha \cdot \beta$ in Abhängigkeit vom Abzapf-

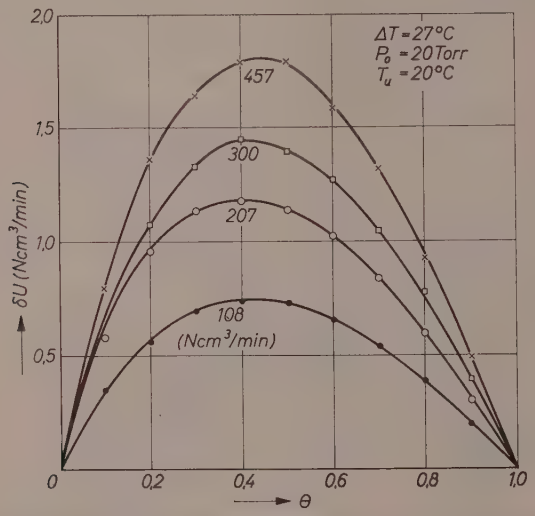


Abb. 13. Trennpotential δU in Abhängigkeit von θ (ZG 3 B, Argon, 290 m/sec, $\Delta T = 27\,^\circ$ C)

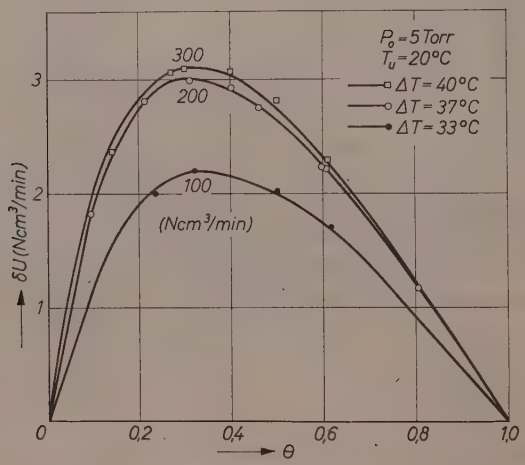


Abb. 14. Trennpotential δU in Abhängigkeit von θ (ZG 5, Argon, 298 m/sec)

verhältnis wieder. Wie die Unsymmetrie der Kurven der Einzelanreicherungen erwarten läßt, sinkt die Gesamtanreicherung mit zunehmendem Θ stark ab.

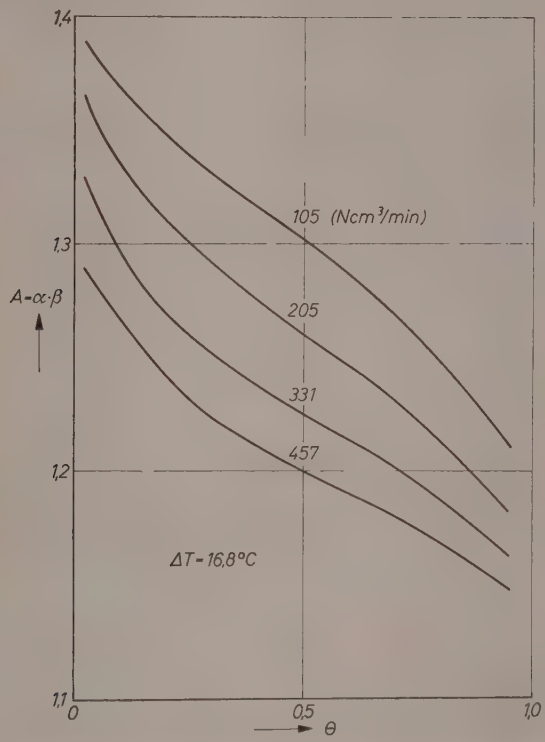


Abb. 15. Gesamtanreicherung A in Abhängigkeit von θ (ZG 3 B, Argon, 290 m/sec, $\Delta T = 16{,}8\,^\circ$ C)

III. Konstruktive Verbesserungen des Modells *ZG* 5

Am Modell *ZG* 5 wurden konstruktive Verbesserungen angebracht, die mehreren Zwecken dienten (Abb. 18):

Die Gaszufuhr erfolgt durch eine stehende Welle von 2,6 mm lichter Weite und 0,2 mm Wandstärke, die vom oberen Ende her in den Rotor hineinragt. Dadurch werden Gasverluste in den Dichtungen rotierender Wellen vermieden, die bei den für die Gaszufuhr in das Rotorinnere erforderlichen verhältnismäßig hohen Gasdrucken unvermeidlich waren. Eine gleiche, vom unteren Ende her in den Rotor hineinragende Welle dient der kontinuierlichen Messung des

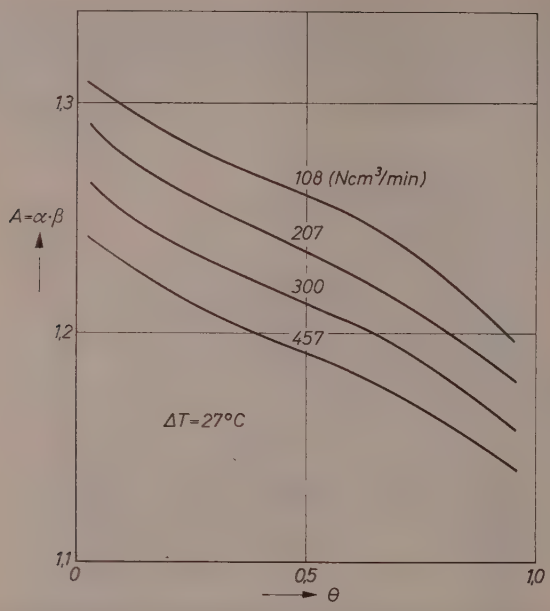


Abb. 16. Gesamtanreicherung A in Abhängigkeit von θ ($ZG\,3\,B$, Argon, 290 m/sec, $\Delta T = 27\,^\circ$C)

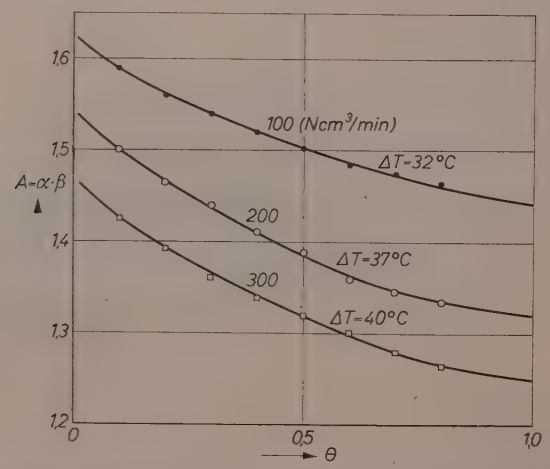
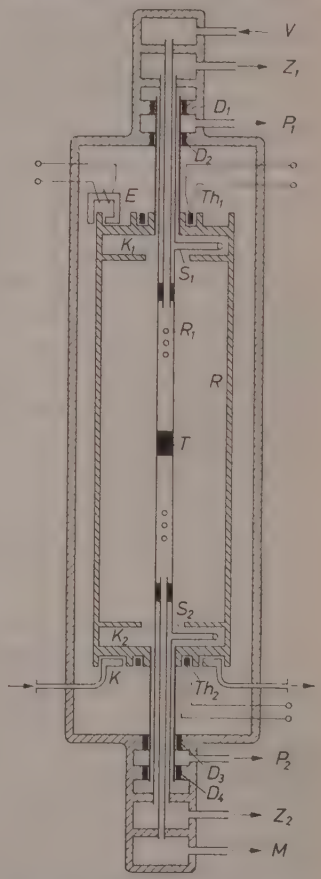


Abb. 17. Gesamtanreicherung A in Abhängigkeit von θ ($ZG\,5$, Argon, 298 m/sec)

Gasdrucks in der Achse des Rotors. Zu diesem Zweck ist sie mit einem Quecksilber- bzw. Membranmanometer verbunden. Beide Rohrwellen befinden sich innerhalb einer ebenfalls stehenden, von einem Ende des Rotors bis zum anderen ausgespannten Rohrwelle von

Abb. 18
Gasführung der ZG 5 (schematisch) →

R	Rotor
R_1	stehende Welle
T	Teflondichtung
K_1, K_2	Kammern für Staurohrförderer
S_1, S_2	Staurohrförderer
V	Gasvorrat
M	Manometer
Z_1, Z_2	Zapfstellen für an- und abgereicherte Fraktionen
P_1, P_2	Vakuumkammern
E	Elektromagnet für Wirbelstromheizung
Th_1, Th_2	Temperaturmeßeinrichtungen
K	Kühlschlange
D_1, D_2, D_3, D_4	Labyrinthdichtungen



5,0 mm lichter Weite und 1,0 mm Wandstärke, die zwischen zwei Lagern mit einer Kraft von 500 kg ausgespannt ist. Dämpfungseinrichtungen, die bei Verwendung dünnerer Rohrwellen erforderlich waren, um eine Berührung der stehenden mit den rotierenden Wellen zu vermeiden, innerhalb derer sie in den Rotor geführt ist, waren unter diesen Umständen nicht erforderlich.

Die weitere stehende Welle ist in der Mitte durch eine Teflondichtung unterteilt; Löcher in der äußeren stehenden Welle sorgen für die Verbindung mit dem Rotorinnern.

Die äußere stehende Welle dient zur Ableitung der leichten und der schweren Fraktion von den Rotorenden mit Hilfe von Staurohrförderern, die in geeigneten, am Rande abgedichteten, in der Achse mit Öffnungen von 4,0 cm Durchmesser versehenen Kammern angeordnet sind. Sie bestehen aus einem mit der äußeren stehenden Welle verbundenen radialen Arm, der mit einer Bohrung von 3,0 mm Durchmesser versehen ist; senkrecht zu dieser Bohrung verläuft eine Öffnung von 2,0 mm Durchmesser, deren Abstand von der Achse 7,9 cm beträgt.

Die Staurohrförderer verwenden nicht nur die durch das Zentrifugalfeld bewirkte Druckerhöhung in der Nähe der Rotorwand, sondern auch den Staudruck des rotierenden Gases gegenüber der nicht-rotierenden Fördereinrichtung und ermöglichen eine wesentliche Erhöhung des Durchsatzes. Falls einer der Staudruckförderer ohne Zwischendeckel in den Rotor eingesetzt wurde, erfolgten bei Xenon als Füllgas starke Durchwirbelungen des gesamten Rotorinhaltes, die sich in einer erheblichen Herabsetzung des Druckgradienten und damit des gesamten bei einem vorgegebenen Achsdruck vom Rotor aufgenommenen Gasinhaltes bemerkbar machten.

Mit Hilfe eines Thermoelementes konnte festgestellt werden, daß der Staurohrförderer infolge der Gasreibung eine Temperatur von $> 120\,^{\circ}\mathrm{C}$ annahm.

Nach Einbau beider Zwischendeckel wurden die theoretisch zu erwartenden Druckgradienten und Trennwirkungen erreicht, falls genügend große Temperaturdifferenzen zwischen den Rotordeckeln angebracht wurden. Die erforderlichen Temperaturdifferenzen waren wesentlich größer als diejenigen, die ohne Zwischendeckel angewendet worden waren, da die für die Thermokonvektion maßgebende Temperaturdifferenz zwischen dem oberen und unteren Zwischendeckel naturgemäß erheblich kleiner war als die zwischen den Rotordeckeln.

Die Arbeit wurde mit Mitteln durchgeführt, die von der Gesellschaft zur Förderung der kernphysikalischen Forschung, Düsseldorf, und vom Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft zur Verfügung gestellt wurden.

Dem Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, Brasilien, (Direktor: Prof. Dr. Maffei) danken wir für die uns erwiesene Gastfreundschaft.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 265–274 (1960)

Das thermodynamische Verhalten des flüssigen Systems $Ar - Kr$ * **

Von

HANS SCHMIDT

Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 5. 8. 59)

Abkürzungen

Index 1 = Ar
Index 2 = Kr
$'$ = flüssige Phase
$''$ = Dampfphase
x_i = Molenbruch der Komponente i
p_i^0 = Dampfdruck der reinen Komponente i
p = Totaldruck in Torr
f = unkorrigierter Aktivitätskoeffizient
f^{korr} = korrigierter Aktivitätskoeffizient (mit Realgaskorrektur)
$\Delta\overline{G}^E$ = mittlere molare freie Zusatzenthalpie cal/mol
$\Delta\overline{H}$ = mittlere molare Mischungsenthalpie cal/mol
$\Delta\overline{S}^E$ = mittlere molare Zusatzentropie cal/grad · mol
ε_i = Realgaskorrektur
α = Trennfaktor
B_i = 2. Virialkoeffizient der Komponente i (cm³/mol)

Zusammenfassung

Es wird eine Apparatur zur Messung von Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichten binärer Systeme kondensierter Gase bei Unterdruck beschrieben, die mit Messungen am System $N_2 - O_2$ erprobt wurde. Anschließend werden Meßergebnisse für das System Ar–Kr bei 88,05 °K mitgeteilt.

---

* Vgl. H. SCHMIDT, Z. physik. Chem. Neue Folge, Kurze Mitteilung (im Druck).

** Vgl. H. SCHMIDT, Dissertation, Göttingen 1959.

Einleitung

Die Theorie flüssiger Mischungen ist für kugelförmige Moleküle am einfachsten[1,2]; deshalb sollten Flüssigkeits-Dampfgleichgewichte von Edelgas-Edelgas-Mischungen experimentell untersucht werden. Gleichgewichtsmessungen bei Unterdruck waren nach überschlägigen

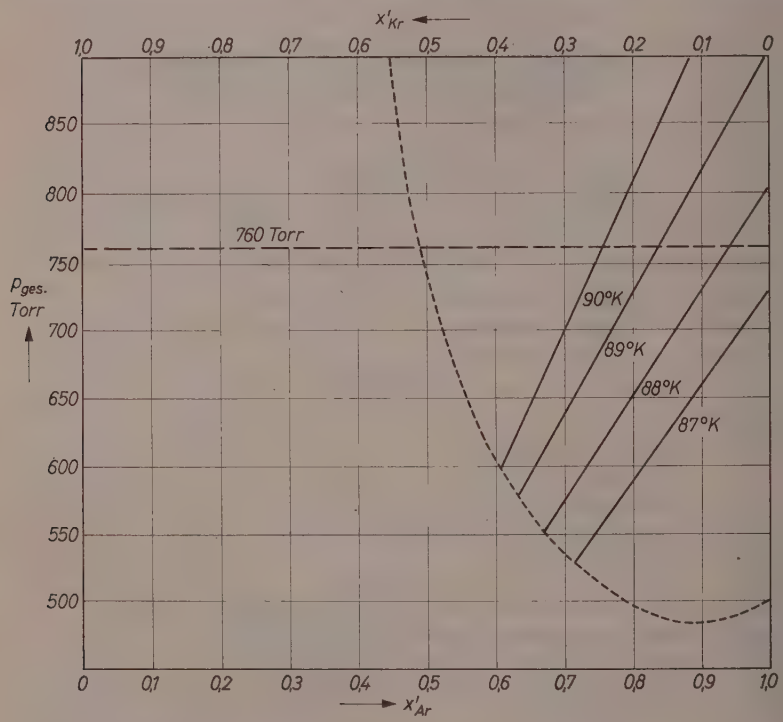


Abb. 1. Totaldruckverlauf auf der Liquiduskurve des Systems *Ar—Kr*, berechnet nach Meßwerten von H. VEITH und E. SCHRÖDER (l. c.). Isothermen in Parameterdarstellung (RAOULTsche Geraden)

Berechnungen für Edelgas-Edelgas-Systeme nur bei *Ar-Kr* sinnvoll[3]; daher wurde dieses System trotz eines nur begrenzten Meßbereiches

[1] A. MÜNSTER, Statistische Thermodynamik, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1957, S. 702.

[2] PRIGOGINE, MATHOT and BELLMANNS, The Molecular Theory of Solutions, Amsterdam 1957, p. 215.

[3] H. VEITH und E. SCHRÖDER, Z. physik. Chem., Abt. A **179** (1937) 16.

für die Messungen gewählt (Abb. 1). Die Messungen wurden bei konstanter Temperatur ausgeführt, wobei jeweils Temperatur, Totaldruck und die Konzentrationen der flüssigen und dampfförmigen Gleichgewichtsphasen bestimmt wurden. Die erforderliche Meßgenauigkeit wurde abgeschätzt. Sowohl für das System $N_2 - O_2$, mit dem die Brauchbarkeit der Apparatur erprobt wurde[4,5], als auch für das System Ar—Kr ergab sich etwa dasselbe Ergebnis, nämlich, daß sich Temperaturschwankungen von $+ 0{,}01\,°C$ im ungünstigsten Falle als Schwankung von $\pm 0{,}004$ Mol-% auswirken.

Apparatur und Meßmethode

Bei den Messungen war vor allem auf gute Temperaturkonstanz und exakte Konzentrationsbestimmung Wert zu legen. Mit dem zur Druckmessung dienenden Kathetometer war es möglich, die Temperaturkonstanz über ein Sauerstofftensionthermometer bequem zu verfolgen. Zur laufenden Kontrolle von Gaszusammensetzungen wurde

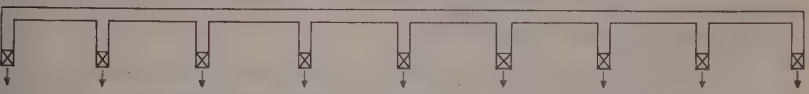


Abb. 2. Apparatur aus Glas. Hauptverbindungsleitung zum Auspumpen und Einzel-Anschlüsse

die Wärmeleitfähigkeitsmethode, zur Einzelanalyse eine elektromagnetische Gasdichtewaage benutzt, wozu eine ausgedehnte Apparatur aus Glas mit vielen zusätzlichen Meßanordnungen erforderlich war (Abb. 2). An einem Ende der Apparatur befanden sich Kolben zur Gasabmessung. Neben dem hierzu benötigten Manometer waren auch alle anderen Manometer (Gleichgewichtsapparatur, Dampfdruckthermometer und Gaswaagen-Manometer) angebracht, die mit einem Kathetometer abgelesen wurden. Mit den Kolben (sechs 1 l-Kolben) war außerdem über Eckhähne eine Argon-Vorratsflasche und die Reinst-Stickstoff-Vorratsflasche sowie ein Rohr zur Darstellung von Reinst-Sauerstoff aus $KMnO_4$ verbunden. Es folgten weitere Einrichtungen zur Gasabmessung, die Gleichgewichtsapparatur mit dem Kryostaten und einem Tensionsthermometer und die Gaswaage. Daran

[4] B. F. Dodge and A. K. Dunbar, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 541—610, ibid. 610—620.

[5] G. T. Armstrong, J. M. Goldstein and D. E. Roberts, J. Res. nat. Bur. Standards **55** (1955) 265; **53** (1954) 263.

schlossen sich eine Tieftemperaturdestillationskolonne und der Hochvakuumteil an.

Zur Messung von Drucken bis zu 1 Atmosphäre dienten die oben erwähnten geschlossenen Manometer. Zur Druckkontrolle wurden an einzelnen Stellen der Apparatur auch offene Manometer verwendet. Bei der Benutzung des Kathetometers wurden alle Vorsichtsmaßregeln sorgfältig eingehalten[6]. Die Temperatur der Quecksilbersäule wurde in einem mit Quecksilber gefüllten Vergleichsrohr gemessen. Als Kitt für Glas-Metallverbindungen wurde Siegellack verwendet, an allen anderen Stellen Pizein bzw. flüssiges Araldit. — Für die Messungen mit der Gaswaage war eine Raumthermostatierung auf 20 °C notwendig. Unter anderem machte daher die Volumenbestimmung von Teilen der Apparatur durch Druckausgleich mit einer bekannten Gasmenge keinerlei Schwierigkeiten. — Zum Transport der Gase diente eine Töplerpumpe. Die Anordnung wurde so gewählt, daß diese an den verschiedensten Stellen der Apparatur angesetzt werden konnte. Als Anschlußleitungen an die Pumpstutzen der Einzelapparaturen dienten Schliffketten.

Die Edelgase Argon und Krypton wurden von den Höchster Farbwerken leihweise zur Verfügung gestellt. Die relativ kleine Krypton-Stahlflasche wurde durch eine Kupferschlange vakuumdicht mit einem Kolben von ca. 4 l Inhalt verbunden. Die größere *Ar*-Flasche wurde mit einem zweiten Nadelventil (nach HOFER) mit einer Blei—Graphit-Packung zum Drosseln versehen und direkt an die Apparatur angeschlossen. Die Leitungen wurden vor dem Abfüllen des Gases in die Kolben mehrfach gespült. Ähnlich wie bei der Krypton-Aufbewahrung waren noch 2 weitere Stahlflaschen mit entsprechend großen Kolben von ca. 3 und 5 l Inhalt vorhanden. Diese Bomben sollten zum Einkondensieren von Gas dienen und waren deshalb mit eigens angefertigten Tombakventilen für Überdruck versehen. Eine Stahlflasche mit Reinst-Stickstoff (Knapsack-Griesheim AG, Werk Dortmund-Aplerbeck, garantierte Reinheit von 99,99% N_2) von 10 l Inhalt wurde, ähnlich wie die Argonflasche, über ein Zwischenventil direkt an die Apparatur zur Gasabmessung angeschlossen.

Konzentrationsbestimmung: Sowohl zur Analyse der flüssigen und gasförmigen Phase als auch zur Feststellung des Gleichgewichtszustandes während der Gleichgewichtsmessung waren geeignete Analysenverfahren notwendig. Auch bei der Reinigung der Gase durch Tieftemperaturdestillation ergab sich das Problem, ein Analysenverfahren anzuwenden, welches schnell den Gleichgewichtszustand der Tieftemperaturkolonne anzeigt. Da es sich außer der Analyse

[6] F. KOHLRAUSCH, Praktische Physik, Bd. 2.

von N_2—O_2-Mischungen bei den Gleichgewichtsmessungen um die Analyse von binären Edelgas-Gemischen handelte, kamen die normalen Methoden der chemischen Gasanalyse nicht in Frage. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte über die Messung der Gasdichte mit einer elektromagnetischen Schwebewaage. Der Arbeitsraum ließ sich auf etwa $\pm 0{,}1°$ thermostatieren. Die Bestimmung des Kompensationsstromes der Gaswaage konnte durch die Verwendung eines technischen Kompensators um eine Zehnerpotenz verbessert werden ($\pm$ 0,01 Skalenteil, bei 150 Skalenteilen Vollausschlag).

Bei den Messungen mit der Gaswaage war die Druckablesung auf $\pm$ 0,05 Torr genau. Die Ablesung der Skalenteile (Stromstärke) konnte auf $\pm$ 0,01 Skalenteil erfolgen. Die Genauigkeit der Temperaturmessung betrug $\pm 0{,}05°$. Bei der Eichung der Gaswaage wurde für das Molekulargewicht von H_2O- und CO_2-freier Luft der Wert von SCHUHMACHER[7] benutzt: $M = 28{,}961$. Mit Argon, welches nach Getterversuchen als Gas einer Reinheit von mindestens 99,99% anzusehen war, wurde eine Korrektionskurve aufgestellt. Dieses Diagramm konnte für die Molgewichtsbestimmung der Ar—Kr-Gemische benutzt werden, weil nur auf der argonreichen Seite des Systems gemessen wurde. Für den mittleren Fehler ΔM erhält man:

beim System $N_2 - O_2$: $\pm$ 0,6%,
beim System $Ar - Kr$: $\pm$ 0,06%.

Die Konzentrationsbestimmung ist beim Edelgassystem um den Faktor 10 besser. Die Wärmeleitfähigkeitsmessung nach SCHLEIERMACHER erlaubte auch noch beim System $N_2 - O_2$ mit nur 1% Unterschied der Wärmeleitfähigkeit eine ausreichende Empfindlichkeit.

Reinigung der Gase: Der Sauerstoff wurde durch Feindestillation weiter gereinigt. Es zeigt sich dabei allerdings, daß der Ausgangs-Sauerstoff bereits eine genügende Reinheit hatte. Bei Stickstoff war eine Reinigung nicht nötig. Argon wurde mit einem Getter ($Ba + Mg$) gereinigt; das Krypton war nachdem Ergebnis der Atomgewichtsbestimmung als hinreichend rein anzusehen*.

Temperaturmessung: Für die Messungen, die am System Argon—Krypton ausgeführt werden sollten, kamen nur Temperaturen unterhalb des Sauerstoffsiedepunktes zwischen 87 und 90 °K in Frage, also

* L. c.

[7] E. SCHUHMACHER, H. MOLLET und K. CLUSIUS, Helv. chim. Acta **33** (1950) 2117—2121.

ein sehr kleiner Bereich. Am Ende der Arbeit stand ein von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig geeichtes Platin-Widerstandsthermometer zur Verfügung, welches zur Nacheichung Verwendung fand. Ein Sauerstofftensionsthermometer wurde zunächst zur Eichung der verwendeten Thermosäule für den Kryostaten und zur Eichung der verwendeten Thermoelemente für die Tieftemperaturdestillationskolonne benutzt. Ferner diente der Sublimationspunkt des Kohlendioxyds zur Kontrolle.

Für den Bereich zwischen 87°K und 90°K hat man beim Sauerstofftensionsthermometer einen Dampfdruckanstieg um rund 210 Torr, also rund 70 Torr pro Grad. Mit Hilfe der sehr genauen Dampfdruckbestimmungen von HOGE[8] besaß man also in diesem Temperaturbereich ein Präzisionsmeßinstrument, weil die Druckmessung bequem auf ± 0,05 Torr ausgeführt werden konnte. Temperaturmessungen waren bis auf ± 0,002° genau möglich.

Zum Messen und Regeln diente eine Kupfer-Konstantan-Thermosäule mit 5 Paaren. Für den kleinen Temperaturbereich zwischen den Eichmessungen bei 77,5°K konnte sehr genau linear ausgewertet werden. Die mit der Thermosäule des Kryostaten erzielte Genauigkeit wurde begrenzt durch die Fehler bei der Messung der Thermospannung. Diese lagen bei ± 0,001 mV entsprechend einer Genauigkeit der Temperaturbestimmung von ± 0,01°K.

Die hohe Temperaturkonstanz des Kryostaten von ± 1/1000° war auch für die Eichmessungen sehr vorteilhaft. Es konnte in Zeiträumen von 2 bis 3 Stunden keine merkliche Schwankung der Manometerkuppe des Tensionsthermometers festgestellt werden. Auf ein stets frisches Eisbad für die Vergleichslötstellen der Thermosäule wurde geachtet, zur Eiserzeugung wurde nur destilliertes Wasser genommen.

Aufbau des Kryostaten: Der benutzte Kryostat bestand aus zwei ineinanderstehenden Dewargefäßen. Ins innere Gefäß führte eine Rührwelle, sowie außer elektrischen Leitungen die Rohrzuleitungen für die Gleichgewichtsapparatur und das Tensionsthermometer. Der Mantel des inneren unversilberten Dewargefäßes stand mit dem Vakuum-Mantel der Tieftemperaturkolonne in Verbindung und konnte wahlweise zur Regelung der Wärmeabführung mit Wasserstoff gefüllt oder evakuiert werden. Um das äußere Dewargefäß mit Sichtstreifen war zum mechanischen Schutz und als zusätzliche Isolation eine

[8] H. J. HOGE, J. Res. nat. Bur. Standards **44** (1950) 321.

Watteumhüllung angebracht, die von einem dünnen Aluminiumblech zusammengehalten wurde. Ein Kältebad mit flüssigem Stickstoff im äußeren Dewar umgab das zu regelnde Bad im inneren Dewar, welches für die Messungen am System Argon—Krypton aus flüssigem Sauerstoff, für die Messungen am System Stickstoff—Sauerstoff aus flüssigem Stickstoff bestand. In dieses Bad tauchte die Gleichgewichtsapparatur ein. Die Heizung erfolgte elektrisch mit einem zweimal unterteilten Heizwiderstand. Zur gleichmäßigen Durchmischung des Bades im inneren Dewar diente ein Rührmotor; der Propeller des Rührers war an einer langen Plexiglaswelle befestigt. Es war möglich, das Niveau im inneren und äußeren Gefäß auf etwa + 2 mm konstant zu halten. — In diesem Thermostaten wird ein konstanter Kühlstrom bis zu einer beliebig veränderlichen Höhe mit einem Wärmestrom vernichtet (E. Rothe[9]). Eine starke Überlastung des Heizdrahtes ist möglich, da die Wärme gut abgeführt wird. Bei den Versuchen zur Ermittlung der Temperaturkonstanz zeigte sich, daß die elektronische Regelung bei diesen Temperaturen entbehrlich war, weil sich das System als sehr thermostabil erwies. Eine einmal eingestellte Heizleistung bedingte eine bestimmte Temperatur im Inneren. So wurde mehrmals auf Stunden hin keine Temperaturschwankung am Sauerstofftensionsthermometer festgestellt; man konnte die Temperaturkonstanz auf mindestens $\pm$ 0,001° angeben. Bei Füllung mit Sauerstoff läßt sich das innere Bad nur bis auf etwa 88 °K abkühlen.

Bei der Planung der Gleichgewichtsapparatur mußte vor allem die geringe Menge der zur Verfügung stehenden Substanzen berücksichtigt werden. Im allgemeinen wurden Füllmengen von 3 ml einkondensiert. Weitere Probleme waren die Probenahme der flüssigen und gasförmigen Phase und die zweckmäßigste Methode zur Erzielung des Gleichgewichts. Wegen der geforderten Kleinheit der Apparatur konnte die bei statischen Apparaturen meist angewandte Methode der mechanischen Durchmischung von Flüssigkeit und Dampf nicht benutzt werden[10]. Da der Proberaum für die Gasphase wegen der Analysenmethode mit der Gaswaage nicht beliebig klein sein durfte, andererseits aber die Gefahr bestand, daß sich hier Nichtgleichgewichtsgemisch ansammelt, wurde die Gasphase in einem geschlossenen Kreislauf umgepumpt. Der Kreislauf war mit der *U*-rohr-

---

[9] E. Rothe, Z. Instrumentenkunde **22** (1902) 14.

[10] J. Weisshaupt, Angew. Chem., Ausg. B **20** (1948) 321.

artigen Gleichgewichtsapparatur und dem Manometer* geschlossen. Anfänglich wurde mit Hilfe einer unsymmetrischen Heizung, später mit einer Membranpumpe gepumpt; das Gas sprudelte durch die Flüssigkeit**.

Zur Analyse der Gasphase mit der Gaswaage konnte der Gasraum mit 2 Hähnen von der Gleichgewichtsapparatur abgesperrt werden. Die flüssige Phase wurde zunächst durch Einströmenlassen eines Teils der Flüssigkeit in einen evakuierten Kolben, später der Gesamtmenge in genügend große, vorher evakuierte Behälter totalverdampft; die Konzentration folgte dann aus der Gasdichte. Zur Feststellung des Gleichgewichtszustandes diente die Wärmeleitfähigkeitszelle. Etwa 5 Stunden nach dem Ansetzen eines Versuchs wurden im allgemeinen die Proben entnommen. Die Gasphase wurde zuerst untersucht. — Die Druckleitung der Töplerpumpe war mit einem Zweiwegehahn-Anschlußstück versehen, mit welchem die Gaswaage sowohl über das Gaszuleitungsrohr evakuiert als auch Probegas in die Waage gedrückt und wieder herausgesaugt werden konnte. Mit der Töplerpumpe wurde das Edelgasgemisch nach der Analyse wieder in die Gasabmessungsapparatur zurückgefördert.

Meßergebnisse, Auswertung und Diskussion

Die Ergebnisse der Messungen für das System $Ar - Kr$ bringt Tab. 1. Bereits bei den ersten Messungen bei 88,05 °K wurde festgestellt, daß eine starke positive Abweichung der Gesamtdruckkurve vom RAOULTschen Gesetz vorlag und keine Unterdruckmessungen bei 90 °K, wie ursprünglich geplant, möglich sind. Aus diesem Grund wurde beim System $Ar - Kr$ nur eine Isotherme untersucht.

Aus den isothermen Gleichgewichtsdaten (x_i', x_i'', p) wurden die Aktivitätskoeffizienten ohne Realgaskorrektur f_i und die korrigierten Werte f_i^{korr} berechnet nach

$$f_i^{korr} = f_i \exp \varepsilon_i \text{ mit } \varepsilon_i = \frac{(B - V_i^0)\,(p - p_i^0)}{RT}\,.$$

Die 2. Virialkoeffizienten B_i und die Werte für die Molvolumina V_i^0 der Gase Ar und Kr wurden aus[11,12], die Dampfdrucke p_i^0 der reinen

* In den Manometerschenkel ragt ein Rohr, um Falschgasansammlung zu vermeiden.

** Mit einer Membranpumpe der Firma Phywe, Göttingen, läßt sich eine Pumpgeschwindigkeit von 7 l/min erzielen.

[11] H. STAUDE, Physikalisch-Chemisches Taschenbuch, Leipzig 1945.

[12] H. AHLBURG, Dissertation, Göttingen 1950.

Komponenten aus[13,14] entnommen; p_2^0 wurde auf den flüssigen Zustand extrapoliert.

Für den Trennfaktor α gilt:

$$\alpha = \frac{x_1' \cdot x_2'}{x_1'' \cdot x_2''} = \frac{p_1^0 \cdot f_1}{p_2^0 \cdot f_2} = \alpha^{ideal} \frac{f_1}{f_2} .$$

Aus diesen Daten wurde die mittlere freie GIBBSsche Überschußenthalpie der Mischungen pro Mol ΔG^{-E} ermittelt nach $\Delta G^{-E} = RT\, \Sigma x_i' \ln f_i^{korr}$. Alle berechneten Werte sind ebenfalls in Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1. *Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen am System Ar—Kr bei 88,05 °K und abgeleitete Größen*

(1 = Ar, 2 = Kr, ′ = flüssige Phase, ″ = gasförmige Phase)

Nr.	x_1'	x_2'	x_1''	x_2''	p	T °K	p_1
I	0,6468	0,3532	0,0783	0,0217	620,6	88,06	607,0
II	0,7674	0,2326	0,9845	0,0155	678,5	88,04	668,0
III	0,8928	0,1072	0,9921	0,0079	752,0	88,08	746,1

Nr.	p_2	f_1	f_2	f_1^{korr}	f_2^{korr}	ΔG^{-E}	ln α
I	13,5	1,1398	1,5255	1,1546	1,4614	39,7	3,255
II	10,5	1,0577	1,8076	1,0683	1,7263	31,1	3,010
III	5,9	1,0154	2,2164	1,0954	2,1011	16,4	2,765

$$\alpha^{ideal} = \frac{p_1^0}{p_2^0} = \frac{823{,}4}{25} = 32{,}936 \text{ (bei 88,05 °K).}$$

Die Prüfung der Meßwerte auf thermodynamische Konsistenz erfolgte nach der Methode von DUHEM-MARGULES (Abb. 3); die Konsistenz war für alle Messungen sehr gut*.

Das wichtigste Ergebnis der vorliegenden Messungen am System $Ar - Kr$ war die zunächst über Erwarten starke positive Abweichung der Gesamtdruckkurve von der nach dem RAOULTschen Gesetz gezeichneten Geraden. Um weitere Klarheit über das Verhalten dieses Systems zu bekommen, wäre es erforderlich, einige Isothermen bei Überdruck über den gesamten Konzentrationsbereich zu untersuchen.

* Es muß gelten

$$x_{Kr}' \frac{d \log f_{Kr}^{korr}}{dx_{Kr}'} \Big/ x_{Ar}' \cdot \frac{d \log f_{Ar}^{korr}}{dx_{Ar}'} = -1 .$$

Für $x_{Ar}' = 0{,}7674$ folgte aus den Meßwerten 0,990; auch für die anderen Meßpunkte ergaben sich keine größeren Abweichungen.

[13] A. MICHELS und Mitarb., Physika **18** (1952) 63; **19** (1953) 26; **16** (1950) 253.

[14] M. P. FREEMAN and G. D. HALSEY jr., J. physic. Chem. **60** (1956) 1119.

Dies würde allerdings eine Gleichgewichtsapparatur für Überdruckmessungen voraussetzen. Eine überschlägige Berechnung nach einem Ansatz von I. PRIGOGINE und Mitarbeitern[2,15] ergab gute Übereinstimmung mit $\Delta\overline{G}^E$ gemessen.

Für $x'_{Ar} = 0{,}7$, bei 88 °K erhält man:

$$\Delta\overline{G}^E_{ber.} \approx 40 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

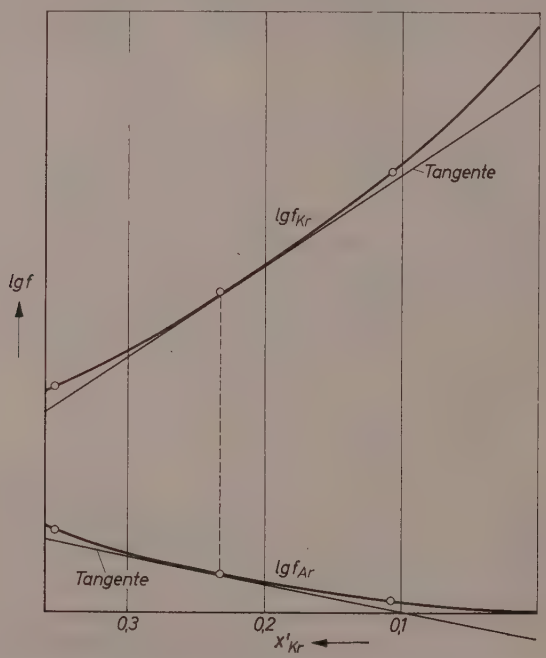


Abb. 3. Prüfung der Meßwerte auf thermodynamische Konsistenz nach der Methode von DUHEIM-MORGULES

Außerdem erhält man

$$\Delta\overline{H}_{ber.} \approx 30 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta\overline{S}^E_{ber.} \approx 1 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}.$$

Die Meßergebnisse schließen sich an die Messungen von WALLING und HALSEY[16] für die Schmelze des gleichen Systems an.

Herrn Prof. Dr. W. JOST danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und förderndes Interesse.

[15] J. F. WALLING and G. D. HALSEY jr., J. physic. Chem. **62** (1958) 752.
[16] I. PRIGOGINE and A. BELLMANS, Discuss. Faraday Soc. **15** (1953) 80.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 275–282 (1960)

Relation between Electronegativity and Energy Bandgap

By

F. N. Hooge

Philips Research Laboratories
N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven-Netherlands

With 3 figures

(Received November 9, 1959)

Summary

It is shown that there exists a relation between the energy gap of crystals with formula AB and the electronegativities of the atoms A and B. The values of the electronegativities are the only quantities needed for the estimation of the width of the energy gap.

In this paper the influence of the electronegativity on the energy bandgap will be discussed for crystals with formula AB, for which the valencies of A and B correspond to their places in the periodic table, and all AB bonds are equal. For the fourth column elements A may be equal to B. This discussion includes substances such as the alkali-halides, diamond, α tin and semiconducting compounds such as $GaAs$, InP etc.

For these AB compounds it turns out that the bandgap ΔE_{AB} may be written as the sum of two terms ΔE_A and ΔE_B. ΔE_A is the contribution of element A to the bandgap. In all AB compounds (B variable) ΔE_A appears to be a constant, independent of bond character or crystal structure. ΔE_A is closely related to the electronegativity X of A. Using the electronegativity values of Gordy and Thomas[1] (Pauling scale) ΔE_A may be calculated by the expression

$$\Delta E_A = (|10\, X_A - 17.5|)^{1/3}.$$

[1] W. Gordy and W. J. O. Thomas, J. chem. Physics 24 (1956) 439.

Hence the bandgap will be given by

$$\Delta E_{AB} = (|10\,X_A - 17.5|)^{1/2} + (|10\,X_B - 17.5|)^{1/2}. \qquad (1)$$

The correctness of this formula is demonstrated in Fig. 1.

Fig. 1 shows, that the points corresponding to the observed and estimated values scatter more or less systematically round the straight

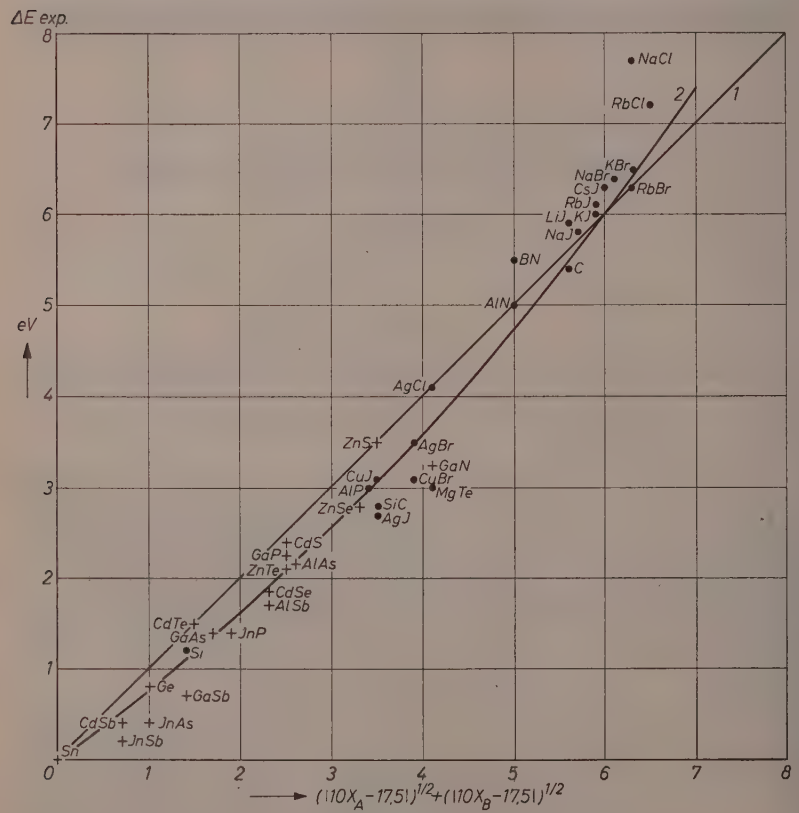


Fig. 1.

Experimental values of ΔE_{AB} plotted versus $(|10\,X_A - 17.5|)^{1/2} + (|10\,X_B - 17.5|)^{1/2}$

(1) calculated bandgap according to equation (1)

(2) calculated bandgap according to equation (2)

• electronegativity following GORDY and THOMAS

+ electronegativity following Table 1

line (1), calculated from formula (1). A curved line (2) may be drawn, deviating not too much from (1), but fitting better to the given points. This line may be represented by:

$$\Delta E_{corrected} = 0.7\, \Delta E_{AB} + 0.05\, (\Delta E_{AB})^2 \qquad (2)$$

where ΔE_{AB} is calculated by applying (1). The bandgaps of only a few compounds differ more than 0.5 eV from $\Delta E_{corrected}$.

A serious disadvantage of the formulae (1) and (2) is the sensitivity of ΔE_{AB} for variations in X, when X is about 1.75. A difference in X of 0.1 causes a difference in ΔE_{AB} of 1 eV. Unfortunately the most interesting elements from the point of view of semiconduction are elements with rather uncertain X values of about 1.75.

Formula 2 and the observed ΔE_{AB} values suggest that for some elements the X values have to be adapted. These values are given in Table 1.

Table 1

	X from ΔE_{AB}	X Gordy-Thomas
Zn	1.7	1.5
Ga	1.7	1.5
As	1.85	2.0
Cd	1.75	1.5
In	1.75	1.5

For *Sb* the value for the state with valence 3 has to be used.

Of course it is possible that this adaption of X is without any real significance, because of the possible influence of other factors, which may become of importance, when the influence of X on ΔE_{AB} becomes relatively small.

Thus the numbers in Table 1 may be new values for X, or they are just experimental quantities, satisfactorily describing the contribution of some elements to the energy gap of their compounds.

The relations given here do not hold for oxides.

An interpretation of formula (1) may be given in terms of the free electron approximation for semiconductors.

For this discussion a much simplified model will be used, consisting of a one dimensional row, length L. of N atoms A and N atoms B at equal distances. $A - A$ distance $= l$ (Fig. 2).

The potential energy of an electron moving over this row is represented by

$$V = -a \cos^p \frac{x}{2l} 2\pi - b \sin^p \frac{x}{2l} 2\pi, \tag{3}$$

p must be even, when p is about 16 or greater the wells will scarcely overlap. The depths of the wells in the potential energy are given by a and b.

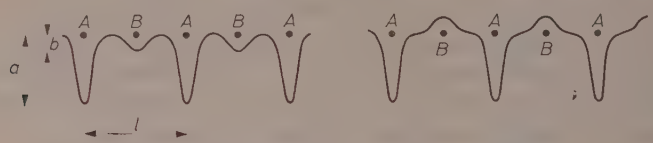


Fig. 2. Potential energy as function of the coordinate x

left: $a > 0$ $b > 0$
right: $a > 0$ $b < 0$

As the electronegativity X_A of an atom A is closely related to the effective field from the positive nucleus, which is incompletely screened by the electrons, one may try to correlate a and b of equation (3) with the electro negativities X_A and X_B. It will be assumed here that a is only a function of X_A and b is only a function of X_B. All other quantities will be considered as constants.

In the free electron approximation the zero order wave functions are solutions of the SCHRÖDINGER equation with a potential energy which is constant over the row of A and B atoms, and is infinite outside this row.

The zero order wave functions are

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \qquad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ikx} .$$

The potential energy of formula (3) is now introduced as a perturbation. The perturbation calculations lead to differences between the zero order and first order energy values for some values of k

$$k = n \cdot \frac{1}{2} \frac{2\pi}{l} . \qquad (n = 1, 2, 3 \ldots)$$

These are the k values of the borders of the Brillouin zones. In the zero order calculation no energy gap occurs at $k = n \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi}{l}$. In the first

order approximation two different energy values are found at these k values, which may be calculated by solution of the equation

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0.$$

The energy values become

$$E = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \frac{1}{2} \{(H_{11} - H_{22})^2 + 4\, H_{12}\, H_{21}\}^{1/2}.$$

As $H_{11} = H_{22}$ and $H_{12} = H_{21}$, the difference of these E values, and hence the bandgap is given by

$$\Delta E = 2 H_{12}.$$

It turns out that the potential energy given by equation (3), leads to gaps proportional to $(a - b)$ for n is odd, and proportional to $(a + b)$ for n is even. In the case $A = B$, $a - b = 0$; hence the gaps corresponding to n is odd will disappear. In this case there are now two equal atoms in each cell, so this row of N cells, each containing two atoms, may also be considered as a row of $2\,N$ cells, each containing one atom. The number of states in each Brillouin zone is equal to the number of cells in the crystal. When there are N cells the number of filled Brillouin zones will be twice the number of filled zones in the case of $2N$ cells, as the number of atoms in the crystal remains $2N$.

Hence when in the case of $2N$ cells (one atom per cell) the gap between filled and empty zones is the nth gap, in the case of N cells (two atoms per cell) the corresponding gap will be the $(2n)^{th}$ one.

Also in the case that $a \neq b$, the gaps corresponding to n is odd, which will not disappear now, are of no interest for our discussion, because they will never separate filled and empty bands, as for the compounds under discussion the number of electrons is the same for $A = B$ and $A \neq B$.

The calculation will now be shown in more detail for the second energy gap, the first possible one, between filled and empty bands.

The zero order wave functions are $\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$ $\quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ikx}$.

For

$$k = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi}{l}$$

$$H_{12} = H_{21} = \frac{-1}{L} \int_0^L e^{-i\frac{2\pi}{l}x} \left\{ a \cos^p \frac{x}{2l} 2\pi + b \sin^p \frac{x}{2l} 2\pi \right\} e^{-i\frac{2\pi}{l}x} dx$$

$$- \frac{-1}{\pi N} \int_0^{1/2 N \cdot 2\pi} e^{-4i\alpha} \{ a \cos^p \alpha + b \sin^p \alpha \} d\alpha \qquad \alpha = \frac{x}{2l} 2\pi.$$

Substituting $e^{-4i\alpha} = \cos 4\alpha - i \sin 4\alpha$, and noting that the only non vanishing integrals are $\int_0^{2\pi} \sin^r \alpha \cos^s \alpha \, d\alpha$ with $r + s$ is even, H_{12} becomes:

$$H_{12} = \frac{-1}{a\pi} \int_0^{2\pi} (\cos^4 \alpha - b \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha + \sin^4 \alpha) \, (a \cos^p \alpha + b \sin^p \alpha) \, d\alpha.$$

The terms containing $a \cos^p \alpha$ result in

$$\frac{-1}{a\pi} \cdot \frac{1.3.5 \ldots\ldots (p-1)}{2.4.6 \ldots\ldots p} \cdot 2\pi \left\{ \frac{(p+1)(p+3)}{(p+2)(p+4)} - \frac{6(p+1)}{(p+2)(p+4)} + \frac{3}{(p+2)(p+4)} \right\}$$

$$= -a \frac{p(p-2)}{(p+2)(p+4)} \cdot \frac{1.3.5 \ldots\ldots p-1}{2.4.6 \ldots\ldots p} = -a C'.$$

The result is independent of the length of the row L, and of the interatomic distance $\frac{1}{2} l$.

The terms containing $b \sin^p \alpha$ leads to the analogous contribution $-b C''$.

The calculations showed that the energy gap ΔE_{AB} between the filled and empty bands is given by

$$\Delta E_{AB} = C(a + b). \tag{4}$$

The simplest examples are given by the fourth column elements, where $A = B$, and hence $a = b$. The energy gaps of diamond, *Si*, *Ge* and α *Sn* are 5.6, 1.2, 0.8 and 0.08 eV. Now an attempt will be made to relate the ΔE values to the electronegativities. For the electronegativities of *Si*, *Ge* and *Sn* GORDY and THOMAS[1] give the same preferred value 1.8, the accuracy being not better 0.1. But from the general trend of X for elements in the same column of the periodic chart, and from the original values from different sources, used by GORDY and THOMAS and shown in Fig. 3 it may be concluded that

$X_{Si} > X_{Ge} > X_{Sn}$. Plotting ΔE versus X for these elements one finds that ΔE strongly depends on X, when $X \cong 1.8$, while for high values of X ΔE varies less rapidly with X. One of the simplest relations describing this dependence is

$$\Delta E = 2c\,(X - 1.75)^{1/2}. \tag{5}$$

The solid lime in Fig. 3 is given by relation (5) with $c = \sqrt{10}$. Comparing this with equation (4), this would mean $aC = (10X - 17.5)^{1/2}$. The constant 1.75 in formula 5 is the value of the electronegativity of Sn,

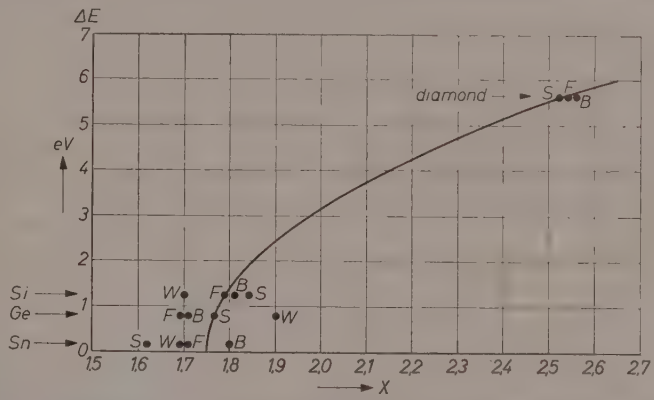


Fig. 3. ΔE versus X. X values cited by Gordy and Thomas[1], W from work-functions, S from screening factors, F from vibrational force constants, B from bond energies

because in α Sn the bandgap nearly vanishes. In our model this would mean that in α Sn the electrons are almost freely moving in a potential energybox with a nearly flat bottom.

From the fact, that the bandgap of AB compounds is wide, when X_A is extremely low and X_B is extremely high, (e.g. alkalihalides) it may be concluded from equation (4) that for these compounds case 1 and not case 2 of Fig. 2 has to be considered; a and b must have the same sign. Due to the low value of X_A A will more or less lose its valence electrons. The extra-electrons moving over the row AB atoms, will be attracted by the positive A ions: $a > 0$. As b must now be positive too, the electrons are also attracted at the positions of the B atoms. The screening of the valence electrons of B, even together with

the screening of the attracted valence electrons of the AB bands, is evidently insufficient for compensating the attracting field of the highly charged positive core.

It is assumed that a relation analogous to (5) holds for a when $X_A < 1.75$. This assumption is made without any further arguments.

So for describing the relation between a or b and the electronegativity the following equation is used

$$aC = (|10\,X_A - 17.5|)^{1/2}$$

leading to a bandgap given by

$$\Delta E_{AB} = (|10\,X_A - 17.5|)^{1/2} + (|10\,X_B - 17.5|)^{1/2}. \qquad (1)$$

Buchbesprechung

Cinétique Chimique Appliquée. Von J. C. Jungers mit J. C. Balacéanu, F. Coussemant, F. Eschard, A. Giraud, M. Hellin, J. Leprince und G. E. Limido. Société des Éditions Technip, Paris 1958. XXXII und 774 Seiten mit 343 Abbildungen, Preis DM 57,—.

Während Lehrbücher der Thermodynamik, der Elektrochemie, der Strukturlehre in den letzten Jahren in Deutschland und anderwärts auf dem Markte sind, beschränkt sich die Buchliteratur über Reaktionskinetik auf einige Spezialwerke, die bestimmte Gesichtspunkte wie die Kettenreaktionen oder die Theorie des Übergangszustandes herausgreifen oder doch vorwiegend betonen. Eine allgemeine Reaktionskinetik ist seit van t'Hoffs und Ostwalds Kapiteln nicht mehr geschrieben worden. Diese Lücke füllt das vorliegende französische Sammelwerk nach Meinung des Referenten in sehr befriedigender Weise aus. Es ist hervorgegangen aus einer Serie von Artikeln der oben genannten Verfasser in der „Revue de l'Institut Français du Pétrole" aus den Jahren 1952 bis 1956, die aber von Jungers (Louvain) mit Hilfe des genannten Instituts zu einem recht geschlossenen Gesamtwerk verarbeitet worden sind.

In einer reichlichen Menge von Vor- und Nachworten wird der Wert der chemischen Kinetik von der physikalischen Chemie über die chemische Technik bis zur Wohlfahrt der Menschheit auseinandergesetzt und so der Zusatz „appliquée" gerechtfertigt durch den wiederholten Hinweis, daß die technische Reaktionsführung eine rein wissenschaftliche Reaktionskinetik zur Voraussetzung hat. Es wird angestrebt, denjenigen, die mit der technischen Durchführung von Reaktionen zu tun haben, nicht nur das Rüstzeug sondern auch die Lust zur kinetischen Durchdringung der chemischen Seite des Verfahrens zu vermitteln. In der Tat enthält das Buch zum erstenmal alles, was wir heute an wichtigen Grundtatsachen der Kinetik besitzen, und man atmet auf, manches, was bisher nur in Original-Arbeiten zugänglich gewesen ist, in einem Buch endlich beieinander zu finden.

Eine sehr kurze thermodynamische Einleitung bringt nur Hinweise auf Entropie und Enthalpie als Bestimmungsgrößen des Gleichgewichts und auf einige thermochemische Zusammenhänge. In einer „Systematik der Reaktionen" werden zunächst die verschiedenen Möglichkeiten der „Aktivierung" miteinander verglichen, wobei natürlich recht heterogene Dinge, wie thermische Schwingungsanregung und Ionisation durch harte Strahlung nebeneinander geraten. Es wird dann die topochemische Lokalisation von Reaktionen besprochen und dann erst die verschiedenen Arten reaktiver Zwischenzustände auseinandersortiert. Nach einem Abschnitt über experimentelle Methoden, der viele wertvolle Hinweise enthält, aber auch wieder manche vermissen läßt, folgt das sehr wichtige Kapitel über die formale Kinetik. Hier wird der ganze mathematische und gedankliche Apparat zur Darstellung einfacher Reaktionen, umkehrbarer, paralleler und Folgereaktionen entwickelt und bereitgestellt —

ein außerordentlich verdienstvolles Unternehmen, das die sogenannte „kinetische Zergliederungskunst" endlich einmal rationalisiert. Kettenreaktionen kommen hier zunächst vom formalen Standpunkt aus zur Sprache.

Der Abschnitt „Thermische Gasreaktionen" behandelt mono-, di- und trimolekulare Reaktionen nach der Stoßtheorie und nach der Transition-state-Theorie. Die homogene Parawasserstoff-Umwandlung und Bromwasserstoff-Bildung werden als Sonderbeispiele behandelt. Bei den „Reaktionen in flüssiger Phase" werden die diffusionsbestimmten ausgeschlossen und für die übrigen hauptsächlich der Einfluß der verschiedenen Eigenschaften des Mediums (Dielektrizitätskonstante, Ionenstärke usw.) besprochen. Die Säure- und Basenkatalyse in wäßrigem und nichtwäßrigem Medium kommt zur Sprache. Ausgerechnet an dieser Stelle findet man auch die quantenmechanische Theorie der Aktivierungsenergie und die elektronischen Mechanismen der organischen Chemie. Die „heterogene Katalyse" wird ausführlich und hauptsächlich auf der Grundlage des LANGMUIR-HINSHELWOODschen Mechanismus abgehandelt, ein Gesichtskreis, der gerade der belgischen Schule viele wertvolle Beispiele verdankt. Physikalische und chemische Adsorption werden klar, aber vielleicht nicht mehr ganz modern besprochen. Hinsichtlich der unbezweifelbaren Fortschritte, die die Verknüpfung katalytischer Daten mit der Festkörper-Physik gebracht hat, sind die Autoren wohl etwas zu pessimistisch, wenn sie sie nur als eine der alle drei Jahre auftauchenden neuen Theorien bezeichnen, nachdem sie sie ganz kurz aber treffend abgehandelt haben.

Ein Abschnitt über „Enzymatische Katalyse" muß sich notwendigerweise beschränken: Die Kinetik der einfachen MICHAELIS- und MENTEN-Komplexe wird dargestellt, Diastase als komplizierterer Sonderfall besprochen und schließlich die Kinetik der Bakterienvermehrung nach HINSHELWOOD betrachtet. Von der „Photochemie" werden die Gesetze der Lichtabsorption behandelt, die Physik der Absorptionsspektren, die Quantenausbeute unter besonderer Berücksichtigung der Photographie und schließlich die daraus folgenden kinetischen Gesetze. Im folgenden Abschnitt werden unter „Kettenreaktionen" hier nur stationäre Ketten verstanden. Die Formalkinetik, früher schon behandelt, kommt hier kurz weg, Chlorierung und Autoxydation ausführlicher. Dieser Abschnitt ist ausgesprochen unvollständig, endet jedoch mit einer guten Zusammenfassung über Polymerisationskinetik. Den Abschluß des Buches bilden die „Explosionen", getrennt in die der festen Explosivstoffe und die der Gasgemische als verzweigte Kettenreaktionen. Stoßwellen werden nur bei den ersteren behandelt.

Gegenüber den wenigen einschränkenden Bemerkungen, die gemacht wurden, ist der hohe Wert dieser erstmaligen Zusammenstellung hervorzuheben. Sie ist gleichzeitig ein schönes Dokument der stetig steigenden wissenschaftlichen Aktivität im französischen Sprachbereich. Die spürbare Vernachlässigung der französischen Sprache in deutschen akademischen Kreisen kann man angesichts solcher Erscheinungen nur bedauern und hier besonders, da das Werk sich seines gezielten Ursprungs und Aufbaus wegen nicht zur Übersetzung eignet. Es ist ein einmaliges Zwischenstück zwischen Monographie und Lehrbuch und sollte in keiner Instituts- und Werkbibliothek fehlen. Die Ausstattung und Illustration sind großzügig. *G.-M. Schwab*

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 285–299 (1960)

Über die Kinetik der Reaktion des Dichlormonoxyds mit Stickstoffdioxyd in der Gasphase und im flüssigen Kondensat

Von

H. Martin, W. Meise und E. Engelmann

Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

Herrn Prof. Dr. R. Suhrmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 26. 3. 60)

Zusammenfassung

In der Gasphase setzen sich NO_2/N_2O_4 und Cl_2O nach der Bruttogleichung

$$2NO_2 + Cl_2O = NO_3Cl + NO_2Cl$$

zu Nitroxychlorid und Nitrylchlorid um. Die Reaktionsprodukte sind absorptionsspektroskopisch und nach ihrer Isolierung aus dem Reaktionsgemisch durch Schmelzpunkt, Dampfdruck und Dampfdichte identifiziert worden.

Die zwischen 20°C und 60°C bequem manometrisch meßbare Reaktion gehorcht dem Zeitgesetz

$$-dp_{Cl_2O}/dt = k \cdot p_{Cl_2O} \cdot p_{NO_2}$$

mit $k = 4{,}35 \cdot 10^{10} \cdot e^{-11600/RT}\,\mathrm{cm^3 mol^{-1} sec^{-1}}$. Sie wird durch die Reaktionsfolge

$$NO_2 + Cl_2O \xrightarrow{k} NO_2Cl + OCl,$$

$$NO_2 + OCl \xrightarrow{\text{schnell}} NO_3Cl$$

gedeutet, deren erster Schritt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt.

Der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß läuft ähnlich wie die beiden früher mitgeteilten bimolekularen Prozesse

$$NO_2 + ClO_2 \rightarrow NO_3 + OCl$$

und

$$NO_2 + NOCl \rightarrow NO_2Cl + NO$$

bemerkenswert langsam ab. Das Auftreten der kleinen Häufigkeitsfaktoren in den Konstanten dieser drei Elementarprozesse läßt sich auf stark negative Aktivierungsentropien zurückführen.

In der Schmelze läuft bei ca. −25 °C in wenigen Minuten eine andere Reaktion nach der Bruttogleichung

$$2NO_2 + 2Cl_2O = 2NO_3Cl + Cl_2$$

ab. Dabei tritt intermediär Distickstoffpentoxyd auf, das sich mit Cl_2O nach der Bruttogleichung $N_2O_5 + Cl_2O = 2NO_3Cl$ umsetzt.

Im Rahmen der im Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel angestellten Untersuchungen über Reaktionen der Oxyde des Chlors mit Oxyden und Oxychloriden des Stickstoffs wurde auch die Reaktion des Dichlormonoxydes mit Stickstoffdioxyd untersucht, und zwar als Gas-, Kondensat- und Lösungsreaktion. Über letztere Reaktion wurde bereits berichtet[13]. In der vorliegenden Mitteilung* werden nähere Angaben über Natur und zeitlichen Ablauf der Reaktion in der Gasphase[1,2] und in der Schmelze[2] gemacht.

Die chemischen Veränderungen, die — äußerlich kenntlich an einer fortschreitenden Aufhellung des frisch hergestellten Gemischs — im Gasphasensystem $Cl_2O/NO_2/N_2O_4$ spontan vor sich gehen, sind von einer Abnahme des Gesamtdrucks begleitet. Die Messungen konnten deshalb im wesentlichen manometrisch erfolgen und brauchten nur durch einige wenige Messungen anderer Art ergänzt werden.

1. Experimentelle Methodik

a) Die Darstellung der Reaktionsgase

Stickstoffdioxyd, NO_2, wurde aus Arsenik und Salpetersäure dargestellt, mit einem O_2-Strom durch ein P_2O_5-Trockenrohr geleitet und durch Fraktionieren im Hochvakuum gereinigt.

Zur Darstellung des Dichlormonoxyds, Cl_2O, wurde Chlor aus gefälltem MnO_2 und reinster Salzsäure hergestellt, über CaO und P_2O_5 geleitet, fraktioniert, in einer Sättigungsspirale auf −50 °C gebracht und aus dieser mit getrockneter Luft als Trägergas durch eine kühlbare HgO-Säule getrieben. Zur Mäßigung der Reaktion desaktivierten wir das Quecksilberoxyd durch zehnminutiges Erhitzen auf 200 °C. Um den Umsatz zu vervollständigen, wurde das Gas mehrmals durch die HgO-Säule geleitet. Anschließend wurde im Hochvakuum fraktioniert. Auf Reinheit wurde geprüft durch Dampfdruckmessungen und durch Aufnahme eines Absorptionsspektrums. Alle Arbeiten mit Cl_2O wurden bei rotem Licht ausgeführt.

* Auszugsweise vorgetragen von W. Meise auf der Chemiedozententagung 1958 in Marburg am 30. 4. 1958.

[1] E. Engelmann, Diplomarbeit Kiel 1956.

[2] W. Meise, Diplomarbeit Kiel 1956.

Distickstoffpentoxyd, N_2O_5, wurde durch Anhydrisieren von gekühlter Salpetersäure mit P_2O_5 gewonnen und durch Fraktionieren im Hochvakuum gereinigt.

b) Die manometrische Apparatur

Die verwendete Apparatur ist in Abb. 1 wiedergegeben. Sie wurde vor jeder Messung auf 10^{-3} bis 10^{-4} Torr evakuiert. Die in den Vorratsfallen V_1 und V_2 eingefrorenen Gase konnten mit dem Quarzspiralmanometer SM, dessen Ablesegenauigkeit 0,1 Torr betrug, nacheinander in den 1-Liter-Reaktionskolben

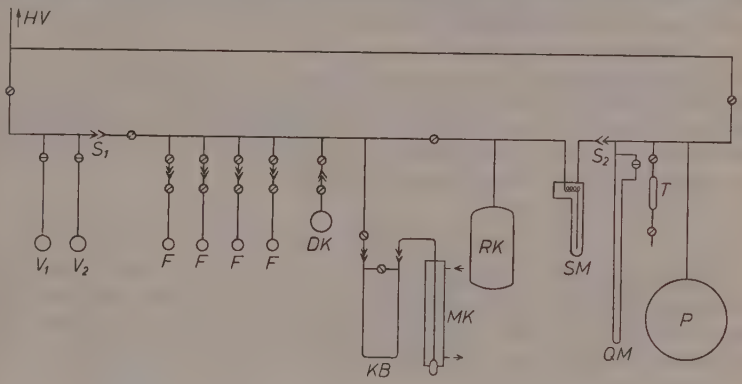


Abb. 1. Die manometrische Apparatur (schematisch)

RK eingemessen werden. Zur Berechnung der Molmengen wurde das Gesetz der idealen Gase verwendet. Zur Ermittlung der Partialdrucke des NO_2 und N_2O_4 dienten die von Bodenstein angegebenen K-Werte des NO_2/N_2O_4-Gleichgewichtes[3].

Das Spiralmanometer SM diente auch zur Messung der zeitlichen Druckänderung während der Reaktion. Der Gegendruckraum des Manometers war mit dem Quecksilbermanometer QM verbunden, das als Bezugsinstrument diente. Um Schwankungen des Gegendruckes während der mitunter mehrstündigen manometrischen Messungen zu unterbinden, war der Gegendruckraum mit einem bei konstanter Temperatur gehaltenen 2-Liter-Gasballast P verbunden. Der Reaktionskolben befand sich in einem Thermostaten.

Die abnehmbaren Fallen F dienten zum Ausfrieren und Fraktionieren der Endprodukte. Die Mikrokolonne MK und der Kolben DK zur Dampfdichtebestimmung werden weiter unten beschrieben.

Im Verlauf der manometrischen Messungen stellte sich heraus, daß die Produkte der Reaktion zwischen NO_2 und Cl_2O einer stark wandabhängigen Zerfallsreaktion unterliegen. Da diese Zerfallsreaktion durch Verwendung von Quarzglas an Stelle von Thüringer Glas stark herabgesetzt werden konnte,

[3] M. Bodenstein, Z. physik. Chem. **100** (1922) 68.

wurden alle Teile zwischen den Schliffpaaren S_1 und S_2 aus Quarz hergestellt. Sämtliche Hähne und Schliffe wurden mit einem resistenten Fluorfett (Kel-F 3 Grease, Grade 3 der Kellog Co.) gefettet.

c) Die Mikrokolonne[4,5]

Die aus Quarz hergestellte Mikrokolonne MK sollte zur Trennung der gasförmigen Reaktionsprodukte durch eine Tieftemperaturdestillation dienen. Sie bestand aus einem ca. 4 cm³ fassenden Kölbchen mit einem glatten Rohr von 60 cm Länge und 0,3 cm innerem Durchmesser als Rektifizieraufsatz. Durch einen dieses Rohr umgebenden Kühlmantel konnte in Pfeilrichtung bis ca. −60 °C gekühlte Luft durchgetrieben werden. Damit war es möglich, mit Stoffen, die bei diesen Temperaturen flüssig sind, einen Rücklauf und damit eine Kolonnenwirkung zu erzielen. Die elektrische Heizung des Destillationskölbchens wurde so eingestellt, daß die Destillationsgeschwindigkeit optimalen Bedingungen entsprach. Ein Kapillarbogen KB (0,02 cm innerer Durchmesser, 1 m lang) drosselte die Entnahmegeschwindigkeit.

d) Dampfdruckmessungen

Für die Dampfdruckmessungen wurde die in eine der Fallen F befindliche Substanz mit einem Kältebad auf die gewünschte Temperatur gebracht und der Dampfdruck mit dem Spiralmanometer gemessen. Die Temperatur des Kältebades wurde mit einem NH_3-Dampfdruckthermometer ermittelt.

e) Molgewichtsbestimmung

Die Molgewichtsbestimmung erfolgte durch manometrische Einmessung und Wägung einer Gasmenge in den 120,4 cm³ fassenden Kolben DK. Aus der Dampfdichte wurde das Molgewicht errechnet. Da diese Bestimmung lediglich als ein Beitrag zur Charakterisierung des zu untersuchenden Stoffes diente, reichte die Genauigkeit dieser Methode aus.

f) Schmelzpunktsbestimmung

Die Schmelzpunktsbestimmung erfolgte wie alle bereits beschriebenen Operationen unter völligem Luft- und Feuchtigkeitsabschluß in der Weise, daß ein in Glas eingeschlossener kleiner Weicheisenkern in einer Ausfrierfalle mit einem Magneten hochgezogen und durch Aufkondensieren der zu prüfenden Substanz mit flüssiger Luft festgefroren wurde. Die Falle wurde dann in ein Kühlgemisch eingetaucht und langsam erwärmt, bis der Weicheisenkern beim Schmelzpunkt der Substanz hörbar niederfiel. Die zugehörige Temperatur konnte an einem Dampfdruckthermometer abgelesen werden.

---

[4] W. KUHN, Helv. chim. Acta 29 (1946) 26.

[5] W. KUHN, P. BAERTSCHI und M. THÜRKAUF, Chimia [Zürich] 8 (1954) 109 und 145.

2. Die Bruttogleichung der Gasreaktion

Das erste Ziel der manometrischen Untersuchung des Gasphasensystems $NO_2/N_2O_4/Cl_2O$[6] war die Ermittlung der chemischen Bruttogleichung der in dem Gasgemisch ablaufenden Reaktion. Die Drucke an (N_2O_4)[6] und Cl_2O lagen bei diesen und den späteren reaktionskinetischen Messungen im allgemeinen zwischen 10 und 100 Torr.

In Abb. 2 ist für zwei typische Fälle der zeitliche Verlauf des Gesamtdrucks p wiedergegeben. Der Druck fällt also zunächst ab, um

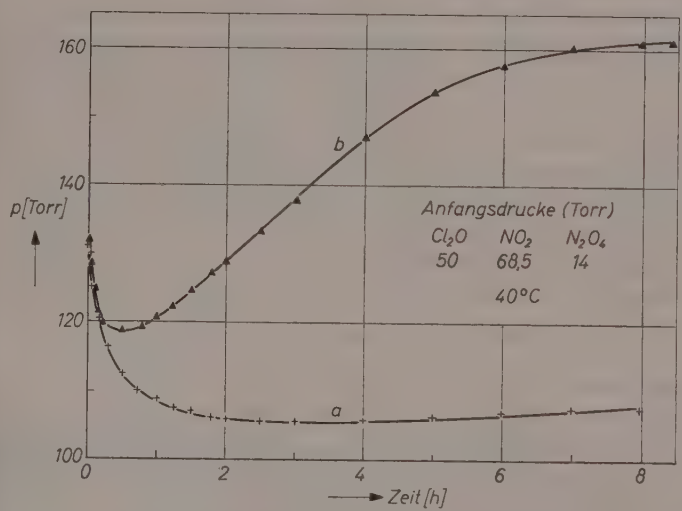


Abb. 2. Der zeitliche Druckverlauf im System $Cl_2O/NO_2/N_2O_4$. a) 1 l-Quarzkolben ohne Füllkörper; b) gefüllt mit Quarzraschigringen

dann mehr oder weniger schnell wieder anzusteigen. Allein die Vorgänge in der ersten Reaktionsphase bis zum Druckminimum sind Gegenstand kinetischer Untersuchungen gewesen. Der Druckanstieg in der zweiten Reaktionsphase wird offensichtlich durch einen Zerfall der in der ersten Phase gebildeten Reaktionsprodukte hervorgerufen; er ist stark von Wandeinflüssen abhängig.

---

[6] Das Symbol NO_2/N_2O_4 soll im folgenden das im Gleichgewicht stehende Gemisch beider Stoffe bedeuten, während das Symbol (N_2O_4) völlig assoziiert gedachtes Distickstofftetroxyd anzeigen soll.

Aus Abb. 2 ist ersichtlich, wie sich bei 40 °C und bei Verwendung von Quarz als Gefäßmaterial eine Vergrößerung der Oberfläche (auf das etwa 15fache) durch Füllkörper auswirkt: Das Druckminimum wird weniger tief, weil der von den Folgereaktionen herrührende Druckanstieg den von der Reaktion zwischen Cl_2O und NO_2/N_2O_4 herrührenden Druckabfall bald überkompensiert. In einem 1-Liter-Kolben aus Glas wurde auch ohne Füllkörper unter vergleichbaren Druckverhältnissen bei 20 °C etwa nur die Hälfte des im leeren Quarzkolben beobachteten Druckabfalls erreicht. Es war somit wesentlich, die Reaktion in Quarz zu untersuchen, da nur an diesem Gefäßmaterial der Zerfall der Endprodukte so langsam erfolgt, daß er ohne nennenswerten Einfluß auf den Druckverlauf in der ersten Reaktionsphase bleibt.

Bei Benutzung eines Quarzkolbens waren die Endprodukte im Druckminimum mit flüssiger Luft vollständig und – falls nicht überschüssiges Cl_2O vorlag – als rein weiße Substanzen ausfrierbar. Dagegen blieb bei Reaktionen im Glaskolben oder im Quarzkolben mit vergrößerter Oberfläche ein permanentes Gas zurück, dessen Menge am Ende der zweiten Reaktionsphase etwa die halbe Molzahl des anfangs eingesetzten Cl_2O betrug. Da ferner durch Messung des Enddrucks bei 0 °C und 40 °C eine (N_2O_4)-Menge gefunden wurde, die mit der Anfangsmenge übereinstimmte, konnte die Gesamtreaktion (1. + 2. Phase) zunächst durch die Doppelgleichung

$$N_2O_4 + Cl_2O = \text{Produkte der 1. Phase} = N_2O_4 + Cl_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2$$

beschrieben werden.

Aus zahlreichen Versuchen mit verschiedenen Ausgangsdrucken an Cl_2O und NO_2/N_2O_4 ergab sich dann, daß der Druck im Druckminimum etwa dem entsprach, der sich einstellen sollte, falls die Reaktion in der 1. Phase im Sinne der Gleichung

$$N_2O_4 + Cl_2O = A + B \tag{1}$$

Tabelle 1. *Der beobachtete und der theoretisch für eine Gasreaktion $Cl_2O + N_2O_4 = A + B$ zu erwartende Druckabfall*

Reaktionstemperatur	Anfangsdruck (Torr)			Druckabfall	
	Cl_2O	$NO_2 + N_2O_4$	(N_2O_4)	exp.	theor.
20 °C	49,4	68,1	46,5	16,5	21,6
40 °C	49,8	84,1	49,3	28,0	34,8
	50,0	85,0	49,8	28,6	35,2
	49,4	45,5	25,2	19,4	20,3
	25,8	85,4	50,6	14,0	15,0
60 °C	50,2	95,7	51,1	38,4	44,6
	49,8	20,0	10,2	9,7	9,8
	10,0	96,0	51,3	7,5	7,8

ohne eigentliche Molzahländerung ablief und die Druckabnahme lediglich durch Aufhebung der druckerhöhenden Dissoziation $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ zustande kam. In Tab. 1 sind einige der Ergebnisse aufgeführt. Der Druckabfall ist zwar in allen Fällen kleiner als erwartet, es konnte aber auch stets an der Braunfärbung des Gasgemisches festgestellt werden, daß noch NO_2/N_2O_4 vorhanden war und somit kein vollständiger Umsatz stattgefunden hatte.

Die Bildung von N_2O_5 nach

$$N_2O_4 + Cl_2O = N_2O_5 + Cl_2 \quad (2)$$

kam nicht in Betracht, da in der 2. Reaktionsphase der Druck bei allen Versuchen weitaus langsamer anstieg, als es bei einem N_2O_5-Zerfall sein müßte[7]. Außerdem ist der N_2O_5-Zerfall nicht wandabhängig und wird durch die Gegenwart von Cl_2 oder Cl_2O nicht beeinflußt[8].

Möglich erschien indessen die Bildung von NO_3Cl neben NO_2Cl nach

$$N_2O_4 + Cl_2O = NO_3Cl + NO_2Cl, \quad (3)$$

nachdem Martin und Jacobsen beim Studium der Reaktion des Chlordioxyds mit N_2O_5 und mit NO_2 in der Gasphase das Nitroxychlorid NO_3Cl als stabile Verbindung erkannt und isoliert hatten[8,9]. Den ersten Hinweis auf die Richtigkeit der Formulierung (3) ergab das Absorptionsspektrum. Abb. 3 zeigt die gute Übereinstimmung des am Ende der 1. Reaktionsphase aufgenommenen Spektrums mit der Absorptionskurve eines NO_2Cl–NO_3Cl-Gemisches[10].

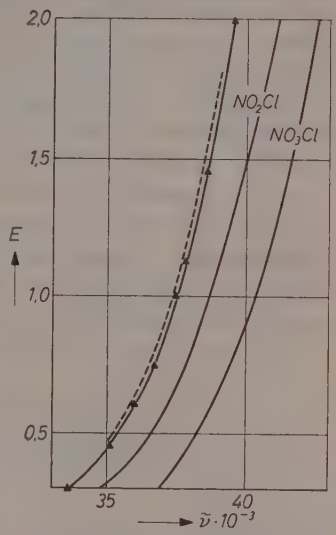


Abb. 3. Vergleich der Extinktionskurve eines aus je 60,7 Torr Cl_2O und $(N_2O_4)^6$ gewonnenen ausreagierten Gemischs (▲▲▲▲ Meßpunkte) mit der Summe (----) der Extinktionskurven von NO_2Cl und NO_3Cl (je 60,7 Torr); Schichtdicke 4 cm, 24 °C

[7] F. Daniels and E. H. Johnston, J. Amer. chem. Soc. **43** (1921) 53.

[8] Th. Jacobson, Dissertation Kiel 1955; H. Martin und Th. Jacobsen, Vortragsreferat Angew. Chem. **67** (1955) 524.

[9] H. Martin, Angew. Chem. **70** (1958) 97.

[10] H. Martin und R. Gareis, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 959.

Ein daraufhin unternommener Versuch, die Reaktionsprodukte durch Tieftemperaturdestillation in der Mikrokolonne zu trennen und danach chemisch zu identifizieren, schlug fehl. Es bildete sich während der Destillation, anscheinend durch eine Wandreaktion

$$NO_3Cl + NO_2Cl = N_2O_5 + Cl_2, \tag{4}$$

Distickstoffpentoxyd und Chlor. Diese Beobachtung läßt die Vermutung zu, daß die oben mehrfach erwähnte stark wandabhängige Folgereaktion (2. Reaktionsphase) ganz oder wenigstens zu einem Teil über eine N_2O_5-Bildung mit anschließendem N_2O_5-Zerfall läuft.

Die Trennung der im Druckminimum vorliegenden Reaktionsprodukte gelang schließlich in befriedigender Weise durch mehrmalige Fraktionierung (ohne Rektifizieraufsatz) zwischen −78 °C und der Temperatur der flüssigen Luft, wobei die Gase nur kurzzeitig Wandeinflüssen unterworfen waren. Die ermittelten Eigenschaften der beiden Hauptfraktionen sind in Tab. 2 aufgeführt; sie zeigen deutlich, daß die Gasreaktion (1) tatsächlich im Sinne der Gl. (3) zu Nitroxychlorid NO_3Cl und Nitrylchlorid NO_2Cl führt.

Tabelle 2. *Vergleich der Eigenschaften der getrennten Endprodukte der Gasreaktion $Cl_2O + NO_2/N_2O_4$ mit denen des Nitroxychlorids und des Nitrylchlorids*

Fraktion I:					
Temperatur (°K)	199,7	205,1	207,4	212,0	
Dampfdruck der Fraktion I	26,6	41,5	49,7	72,3	
Dampfdruck des NO_2Cl[11] (Torr)	27,3	43,1	51,9	74,7	
Aus Dampfdichte (72,3 Torr, 20 °C) berechnetes Molgewicht:					81,41
Formelgewicht des NO_2Cl:					81,46
Gemessene Schmelzpunkte:			−148,3 °C;		−147,5 °C
Schmelzpunkt des NO_2Cl[11]:			−145,0 °C		
Fraktion II:					
Temperatur (°K)	220,0	226,3	235,9	245,3	248,2
Dampfdruck der Fraktion II	13,3	21,0	40,4	72,7	87,0
Dampfdruck des NO_3Cl[8] (Torr)	13,0	20,5	39,5	71,4	85,1
Aus Dampfdichte (87,0 Torr, 19,5 °C) berechnetes Molgewicht:					97,28
Formelgewicht des NO_3Cl:					97,46
Gemessene Schmelzpunkte:			−108,7 °C;		−109,3 °C
Schmelzpunkt des NO_3Cl[8]:			−107,0 °C		

[11] H. J. Schumacher und G. Sprenger, Z. anorg. Chem. **182** (1929) 140.

3. Die Kinetik der Gasreaktion

Um einen Einblick in die Kinetik der Gasreaktion (3) zu bekommen, wurde die Reaktionsordnung bezüglich der einzelnen Reaktionspartner bestimmt, indem bei 20 °C und 60 °C Versuchsreihen durchgeführt wurden, in welchen jeweils der Anfangsdruck eines der Stoffe konstant gehalten und der des anderen variiert wurde.

Tabelle 3. *Die Versuche zur Ermittlung der Reaktionsordnung*

Vers. Nr.	t °C	Anfangsdrucke (Torr)			$k \cdot 10^4$
		$(p_{Cl_2O})_0$	$(p_{NO_2})_0$	$(p_{N_2O_4})_0$	(Torr^{-1}min^{-1})
1	20	51,0	15,4	3,15	2,75
2		50,8	45,0	26,9	3,32
3		50,5	70,0	65,5	2,66
4		50,2	79,0	83,0	3,07
5		10,3	45,0	26,9	3,47
2		50,8	45,0	26,9	3,32
6		83,8	44,6	26,6	3,31
7		119,2	44,9	26,8	3,22
8	60	49,8	19,7	0,3	34,0
9		50,2	89,3	6,4	29,4
10		10,0	89,5	6,5	31,2
9		50,2	89,3	6,4	29,4

Die eingemessenen Gasdrucke sind in Tab. 3 angegeben. Aus ihnen und dem gemessenen zeitlichen Verlauf des Gesamtdrucks p wurde mittels der Bruttogleichung (3) und mit den bekannten K_p-Werten des N_2O_4-Dissoziationsgleichgewichts der Verlauf der Partialdrucke p_{NO_2}, $p_{N_2O_4}$ und p_{Cl_2O} errechnet. Da die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit die Vermutung zuließ, daß nur NO_2 und nicht N_2O_4 mit Cl_2O reagiert, nahmen wir ein Zeitgesetz der Form

$$-\frac{dp_{Cl_2O}}{dt} = k \cdot p_{Cl_2O}^{a} \cdot p_{NO_2}^{b}$$

an und stellten fest, mit welchen Werten für a und b sich k innerhalb der Versuchsgenauigkeit als Konstante erwies. Die beste Übereinstimmung der k-Werte ergab sich, wenn a und b gleich eins gesetzt wurden. Die für $a = b = 1$ errechneten Zahlenwerte der Geschwindig-

keitskonstanten sind in Tab. 3, letzte Spalte, eingetragen. Damit ist gezeigt, daß die Gasreaktion dem Zeitgesetz

$$-\frac{dp_{Cl_2O}}{dt} = k \cdot p_{Cl_2O} \cdot p_{NO_2} \tag{5}$$

gehorcht.

Tabelle 4. *Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten*

Temperatur (°C)	k (Torr^{-1}min^{-1})	k (l mol^{-1}sec^{-1})
20	$3{,}11 \cdot 10^{-4}$	0,0948
30	$5{,}85 \cdot 10^{-4}$	0,184
40	$9{,}83 \cdot 10^{-4}$	0,320
60	$3{,}15 \cdot 10^{-3}$	1,09

In Tab. 4 sind die für 20°, 30°, 40° und 60°C gefundenen Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten[12] aufgeführt. Aus der Temperaturabhängigkeit von k ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 11,6 kcal[12]. Wir finden durch Mittelung sämtlicher Werte

$$k = 4{,}35 \cdot 10^{10} \cdot e^{-11600/RT}\ \mathrm{cm^3\ mol^{-1}\ sec^{-1}}.$$

Auf Grund des Zeitgesetzes (5) nehmen wir an, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch den bimolekularen Schritt

$$NO_2 + Cl_2O \xrightarrow{k} NO_2Cl + OCl \tag{6}$$

bestimmt wird, dem sich der schnelle Folgeprozeß

$$NO_2 + OCl \longrightarrow NO_3Cl \tag{7}$$

anschließt, ein Prozeß, der auch bei der Bildung des Nitroxychlorids aus ClO_2 und NO_2 gefordert wird[8].

Der gleiche Mechanismus wurde auch für die Reaktion zwischen NO_2 und Cl_2O im Lösungsmittel Trifluortrichloräthan ($CF_2Cl \cdot CFCl_2$) gefunden[9,13]. Lediglich im Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstanten ist ein Unterschied: Die Lösungsreaktion verläuft unter gleichen Bedingungen sechsmal schneller als die Gasreaktion.

---

[12] Die hier mitgeteilten Zahlenwerte sind durch eine neuerliche, etwas andersartige Auswertung des experimentellen Materials gewonnen und weichen von früher angegebenen Werten geringfügig ab (loc. cit. [9,13]).

[13] H. Martin und W. Meise, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 162.

4. Der Häufigkeitsfaktor der Gasreaktion

Der die Geschwindigkeit der untersuchten Gasreaktion (3) bestimmende bimolekulare Prozeß (6) läuft, gemessen an seiner geringen Aktivierungsenergie, auffallend langsam ab. Mit anderen Worten, der Häufigkeitsfaktor A in der ARRHENIUSschen Gleichung

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} = P \cdot Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \tag{8}$$

ist ungewöhnlich klein: Aus den oben für Vorgang (6) mitgeteilten Daten folgt

$$A = 4{,}35 \cdot 10^{10}\ (\mathrm{cm^3 mol^{-1} sec^{-1}}),$$

während man für den Stoßfaktor Z, wenn man den Molekeln NO_2 und Cl_2O Durchmesser von 3,33 und 4,0 ÅE (geschätzt) zuschreibt, den Wert $1{,}15 \cdot 10^{14}$ findet (20 °C). Eine Deutung des experimentellen Befunds im Sinne der klassischen Stoßtheorie führt daher auf einen extrem kleinen „sterischen" Faktor, nämlich

$$P = A/Z \approx 4 \cdot 10^{-4}.$$

Um diesen für einen bimolekularen Elementarprozeß mit bimolekularer Rückreaktion sehr kleinen Faktor zu erklären, kann man die Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit heranziehen[15]. Nach einer thermodynamischen Formulierung der EYRINGschen Theorie gilt für den Häufigkeitsfaktor A einer bimolekularen Reaktion

$$A = e^2 \frac{kT}{h} RT\, e^{\Delta S_p^{\ddagger}/R}, \tag{9}$$

wobei $\Delta S_p^{\ddagger}$ die Aktivierungsentropie bei der Bildung des aktivierten Komplexes $NO_2Cl_2O^{\ddagger}$ aus NO_2 und Cl_2O ist. Für $\Delta S_p^{\ddagger}$ kann man nun eine Abschätzung gewinnen, wenn man für den aktivierten Komplex $NO_2Cl_2O^{\ddagger}$ eine der N_2O_4-Molekel ähnliche Struktur annimmt. Für den aktivierten Komplex ist eine höhere Normalentropie anzusetzen als für N_2O_4, da die Bindungen im aktivierten Komplex geschwächt sind und damit die Frequenzen der Valenzschwingungen relativ kleiner und die Trägheitsmomente größer werden als bei N_2O_4. Beide Effekte

---

[14] H. MARTIN und E. KÖHNLEIN, Z. physik. Chem. Neue Folge **17** (1958) 375.

[15] Ausführliche Darstellung dieser Theorie in S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER und H. EYRING, "The Theory of Rate Processes", McGraw Hill 1941.

werden noch dadurch verstärkt, daß Cl_2O selbst größere Trägheitsmomente und kleinere Schwingungsfrequenzen als NO_2 besitzt. Berücksichtigt man diese Einflüsse auf die Zunahme der Entropie durch Vergleich mit Entropieänderungen infolge Änderungen von Trägheitsmomenten und Frequenzen bei bekannten Molekeln, so kann man $NO_2Cl_2O^{\ddagger}$ 85 – 90 Cl · mol^{-1} zuschreiben gegenüber 72,7 Cl · mol^{-1}, dem Wert der Normalentropie von N_2O_4. Mit den bekannten Werten für NO_2 (57,5) und Cl_2O (63,7) folgt eine Aktivierungsentropie $\Delta S_p^{\ddagger}$ von – 31,2 bis – 36,2 Cl, d. h. nach Gl. (9) sollte A zwischen $1{,}5 \cdot 10^{10}$ und $1{,}8 \cdot 10^{11}$ liegen. Wie man sieht, schließen diese Schätzwerte den experimentellen A-Wert ein.

Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei den bimolekularen Prozessen

$$NO_2 + ClO_2 \rightarrow NO_3 + OCl^{8} \tag{10}$$

und

$$NO_2 + NOCl \rightarrow NO + NO_2Cl^{14} \tag{11}$$

vor, die nach den Zeitgesetzen

$$-\frac{d\,[ClO_2]}{dt} = k'\,[ClO_2]\,[NO_2] \tag{12}$$

und

$$-\frac{d\,[NOCl]}{dt} = k''\,[NOCl]\,[NO_2] \tag{13}$$

ablaufen. Die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten lassen sich durch die Beziehungen

$$k' = 4{,}85 \cdot 10^{10} \cdot e^{-11500/RT}\ \mathrm{cm^3 mol^{-1} sec^{-1}} \tag{14}$$

und

$$k'' = 1{,}92 \cdot 10^{10} \cdot e^{-10000/RT}\ \mathrm{cm^3 mol^{-1} sec^{-1}} \tag{15}$$

wiedergeben. Auch hier kann man mit der Beziehung (9) eine Abschätzung des Häufigkeitsfaktors A vornehmen. Da die Normalentropien für ClO_2 (59,6) und für $NOCl$ (63,0) nur wenig von dem Wert für Cl_2O (63,7) abweichen, werden auch hier die Aktivierungsentropien bei der Bildung der aktivierten Komplexe $NO_2NOCl^{\ddagger}$ und $NO_2ClO_2^{\ddagger}$ etwa so groß sein wie beim $NO_2Cl_2O^{\ddagger}$ und somit die Häufigkeitsfaktoren dieser drei Gasreaktionen in der gleichen Größenordnung liegen, was durch die experimentellen Untersuchungen gut bestätigt wird.

Die in der Größenordnung von $10^{10}\,cm^3 mol^{-1} sec^{-1}$ liegenden Häufigkeitsfaktoren der Vorgänge (6), (10) und (11) lassen sich also durch die stark negativen Aktivierungsentropien dieser Vorgänge erklären.

5. Die Reaktionen in der Schmelze

Der Versuch, Cl_2O und N_2O_4 im flüssigen Kondensat im Molverhältnis 1 : 1 im Sinne der reinen Gasphasenreaktion (3) zu reinem NO_3Cl und NO_2Cl umzusetzen, schlug fehl. Es findet in der Schmelze wohl eine Umsetzung statt, aber sie verläuft ganz anders als die Gasreaktion.

Bestimmte Mengen NO_2/N_2O_4 und Cl_2O (je ca. 50 . . . . 100 Torr) wurden im Reaktionskolben (Abb. 1) abgemessen und nacheinander mit flüssiger Luft in eine Quarzfalle kondensiert. Die Quarzfalle wurde dann auf $-25\,°C$ erwärmt. Nach einer gewissen Zeit, die in Tab. 5, letzte Spalte, vermerkt ist, war die durch das rote Cl_2O verursachte Färbung der Schmelze verschwunden und die Reaktion wurde als beendet angesehen. Man ließ dann das Reaktionsgut in den Einmeßkolben verdampfen und bestimmte den Druck. Aus diesem Enddruck und den Einmeßdrucken wurde der auf N_2O_4 bezogene Umsatz (Tab. 5, vorletzte Spalte) berechnet unter der Annahme, daß die Bruttoreaktion, mit undissoziiertem N_2O_4 geschrieben, eine Reaktion ohne Molzahländerung ist, die tatsächlich beobachtete Druckabnahme also lediglich durch das Verschwinden des teils in $2NO_2$ dissoziierten N_2O_4 verursacht ist.

Tabelle 5. *Umsatzmessungen an $NO_2/N_2O_4/Cl_2O$-Schmelzen bei $-25\,°C$*

Versuch Nr.	$\frac{p_{Cl_2O}}{p(N_2O_4)}$	Umsatz % (N_2O_4)	Reaktionsdauer (Minuten)
1	1,02	76,6	10
2	1,05	79,6	10
3	1,03	78,3	10
4	1,00	93,9	2
4a	1,88	100	10
5	1,67	100	45
6	1,90	100	15

In Tab. 5 ist das Ergebnis einiger typischer Versuche zusammengestellt. Es fällt zunächst auf, daß bei den Versuchen 1 bis 4, bei welchen Cl_2O und N_2O_4 etwa im Molverhältnis 1 : 1 eingesetzt waren, nicht alles N_2O_4 verbraucht ist, obwohl man (wie bei allen hier aufgeführten Versuchen) gewartet hatte, bis Cl_2O vollständig verschwunden war. Die Messung der Lichtabsorption des verdampften Reaktionsgemischs und das Isolieren der Komponenten durch fraktionierte Destillation führten zu dem Ergebnis, daß bei den Versuchen

1 bis 3 im Gegensatz zur Gasreaktion (3) neben NO_3Cl Cl_2 und ein wenig N_2O_5 entstanden war. Bei Versuch 4a hatte man dem ausreagierten Reaktionsgemisch von Versuch 4 nochmals eine nahezu gleiche Menge Cl_2O zugesetzt. Jetzt wurde ebenso wie bei den Versuchen 5 und 6, bei welchen sich das Molverhältnis $Cl_2O : N_2O_4$ dem Wert 2 : 1 nähert, alles N_2O_4 umgesetzt, und zwar im wesentlichen unter Bildung von NO_3Cl und Cl_2. Wurde das Molverhältnis 2 : 1 überschritten, blieb Cl_2O unverbraucht, kenntlich an einer bleibenden Rotfärbung der Schmelze. O_2 bildete sich in keinem Falle.

Aus den vorstehenden Beobachtungen muß man schließen, daß Cl_2O und N_2O_4 im flüssigen Kondensat in der Hauptsache nach der Bruttogleichung

$$2\,Cl_2O + N_2O_4 = 2\,NO_3Cl + Cl_2 \tag{16}$$

reagieren.

Da intermediär N_2O_5 auftritt, vermuteten wir, daß die Umsetzung (16) in (mindestens) zwei Stufen erfolgt, nämlich

$$Cl_2O + N_2O_4 = N_2O_5 + Cl_2 \tag{2}$$

und

$$Cl_2O + N_2O_5 = 2\,NO_3Cl. \tag{17}$$

Beide Prozesse laufen allerdings in der Gasphase nicht ab[16]. Für Prozeß (17), den wir getrennt untersuchen konnten, war es aber leicht nachzuweisen, daß er im flüssigen Kondensat der Reaktanten tatsächlich prompt abläuft: Wir kondensierten Cl_2O bei $-30\,°C$ auf N_2O_5; das Kondensat entfärbte sich in wenigen Minuten und das entstandene flüssige Produkt erwies sich als NO_3Cl, verunreinigt durch etwas N_2O_4 und Cl_2[17].

Das vorstehende Reaktionsschema läßt sofort verstehen, warum die Umsatzzahlen für N_2O_4 (Tab. 5), die ja nach Bruttogleichung (16) bei den Versuchen 1 bis 4 bei 50%, bei den Versuchen 4a bis 6 etwas unter 100% liegen sollten, höher gefunden wurden: Man braucht nur anzunehmen, daß die beiden angenommenen Reaktionsstufen (2) und

---

[16] In der Gasphase reagiert Cl_2O nur mit dem aus dem N_2O_5-Zerfall stammenden NO_2 nach Gl. (3).

[17] Diese NO_3Cl-Bildungsweise wurde auch von M. Schmeisser und Mitarbeitern gefunden. M. Schmeisser, W. Fink und K. Brändle, Angew. Chem. **69** (1957) 780.

(17), von welchen nur die erste N_2O_4 verbraucht, mit vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufen[18].

Die Teilreaktion (2) läßt sich formal noch einmal aufspalten in den als Bruttoreaktion der reinen Gasreaktion erkannten Prozeß

$$N_2O_4 + Cl_2O = NO_3Cl + NO_2Cl \tag{3}$$

und in den als Wandreaktion vermuteten Prozeß

$$NO_3Cl + NO_2Cl = N_2O_5 + Cl_2. \tag{4}$$

Es ist aber, da ja die Produkte der Gasreaktion (3), NO_3Cl und NO_2Cl, immerhin durch Fraktionieren getrennt werden konnten, also im flüssigen Kondensat eine Zeitlang nebeneinander beständig sind, zweifelhaft, ob die Reaktion (4) so schnell ist, daß sie hier als Teilreaktion in Frage kommt. Auch Reaktion (3) dürfte, falls sie dem Mechanismus der Gasreaktion folgt, wegen der geringen NO_2-Konzentration im Kondensat als Kondensatreaktion zu langsam sein. Wir vermuten daher, daß bei der Kondensatreaktion (2) ebenso wie bei Reaktion (17) auch ionische, jedenfalls aber andere Mechanismen als bei der Gasreaktion eine Rolle spielen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei auch an dieser Stelle für Unterstützung der Arbeit durch Sachbeihilfen herzlich gedankt.

---

[18] Die besonders hohe Umsatzzahl bei Versuch 4a (Tab. 5) läßt sich so verstehen, daß bei diesem Versuch Teilreaktion 2 besonders rasch — in 2 statt gewöhnlich 10 Minuten — ablief und daher fast alles Cl_2O durch Reaktion 2 statt hälftig durch 2 und 17 verbraucht wurde. Bei Versuch 4 war eine andere Quarzfalle genommen worden, bei Versuch 5 — Reaktionsdauer 45 Minuten — war die Falle vor dem Versuch mit Chromschwefelsäure und destilliertem Wasser ausgespült worden. Die hohe Empfindlichkeit der Reaktion gegen scheinbar geringfügige Änderungen der Gefäßbeschaffenheit ist bemerkenswert.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 300 -306 (1960)

Die Oberflächenspannung von Schwefelsäure-Wasser-Gemischen im Temperaturbereich von 15 bis 25°C

Von

W. Hoffmann und F. W. Seemann, Berlin

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt)

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 13. 11. 59)

1. Einleitung

In einer früheren Arbeit[1] über Äthylalkohol-Wasser-Gemische und Sulfosprite sind neue Messungen der Oberflächenspannung unter anderem an Schwefelsäure-Wasser-Gemischen angekündigt worden, deren Ergebnisse hier vorgelegt werden. Bezüglich der Notwendigkeit und Methode dieser mit verfeinerten Mitteln auf einen breiteren Temperaturbereich ausgedehnten Messungen gilt das in der oben angegebenen Arbeit Gesagte. Die dort angeführten Gründe sollen nur in einigen Punkten, die speziell Schwefelsäure-Wasser-Gemische betreffen, ergänzt werden. In der Aräometrie gebührt den Schwefelsäure-Wasser-Gemischen insofern eine Sonderstellung, als sie einerseits aus Kostengründen von den Herstellern häufig für die Justierung der Aräometer benutzt werden, andererseits die Dichte von Schwefelsäure vornehmlich aräometrisch bestimmt wird. In die Justierung und Dichtemessung geht aber die Oberflächenspannung mit einem Betrage von ca. 0,1% der Dichte ein. Neben wissenschaftlichen Instituten sind daher die Laboratorien der Glasinstrumenten- und Schwefelsäureindustrie an einer zuverlässigen Bestimmung der Oberflächenspannung von Schwefelsäure-Wasser-Gemischen interessiert.

[1] W. Hoffmann, H. Schoeneck und W. Wanninger, „Die Oberflächenspannung aräometrischer Prüfungsflüssigkeiten im Temperaturbereich von 15°C bis 25°C." Z. physik. Chem. Neue Folge 11 (1957).

Ältere Literaturangaben über die Oberflächenspannung von Schwefelsäure-Wasser-Gemischen liegen von DOMKE[2,3], WATMOUGH[4], RÖNTGEN und SCHNEIDER[5], KNIETSCH[6] und LINEBARGER[7] vor. Diese Untersuchungen liegen 50 Jahre oder länger zurück und sind mit Hilfe der Steighöhen- oder der Kapillarwellenmethode ausgeführt. Beide Methoden sind als überholt anzusehen, weil im ersten Fall die Reinigung der Kapillaren auf große Schwierigkeiten stößt und unsichere Annahmen über Natur und Benetzungsart der Gefäßwände und über die Größe des Randwinkels gemacht werden müssen. Bei

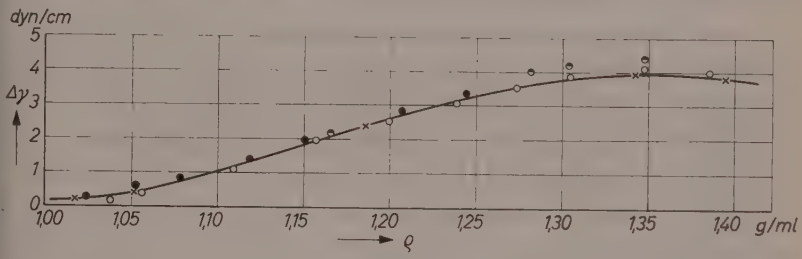


Abb. 1.

Vergleich von $\Delta\gamma$-Werten (Diff. d. Oberflächenspannungen Schwefelsäure-Wasser-Gemische minus Wasser) bei 25° C. ○ Tropfengewichtsmethode nach MORGAN und DAVIS 1916; ◓ Steighöhenmethode nach SABINIA und TERPUGOW 1935; ● Blasendruckmethode nach SUGGIT, AZIZ und WELTMORE 1949; × Hohlzylindermethode, diese Arbeit, für Schwefelsäure Merck „pro analysi"

der zweiten, mit großem experimentellen Aufwand verbundenen Methode ist die Bestimmung der Wellenlänge der Kapillarwellen zu ungenau. Ferner war die seinerzeit benutzte Schwefelsäure nicht so rein, wie es den heutigen Anforderungen entspricht.

Neuere Meßergebnisse stammen von MORGAN und DAVIS[8], die 1916 die Tropfen-Gewichtsmethode benutzt haben, ohne gewisse Korrekturen zu berücksichtigen, die 1919 von HARKINS und BROWN[9]

[2] DOMKE und REIMERDES, Handbuch der Aräometrie, Springer 1912.

[3] Kaiserliche Normal-Eichungskommission, Wissenschaftliche Abhandlungen, III. Heft (1902).

[4] WATMOUGH, Z. physik. Chem. **39** (1900) 129.

[5] RÖNTGEN und SCHNEIDER, Wied. Ann. **29** (1886) 208.

[6] KNIETSCH, Ber. chem. Ges. **34** (1901) 4110.

[7] LINEBARGER, J. Amer. chem. Soc. **22** (1900) 5.

[8] MORGAN and DAVIS, J. Amer. chem. Soc. **38** (1916) 555.

[9] HERKINS and BROWN, J. Amer. chem. Soc. **41** (1919) 499.

angegeben wurden. Wiederum nach der Steighöhenmethode arbeiteten 1935 Sabinina und Terpugow[10], die keine experimentellen Einzelheiten mitteilen. Den jüngsten Messungen von Suggitt, Aziz und Wetmore[11] im Jahre 1949 liegt die Blasendruckmethode zugrunde. Einen Vergleich der Ergebnisse der letztgenannten Arbeiten mit unseren Meßwerten zeigt die Abb. 1; aus ihr geht auch hervor, daß der Bereich der Dichten bzw. der Gewichtsprozente der Gemische, in dem Meßpunkte nach den genannten 3 Methoden ermittelt wurden, nur einen Ausschnitt aus dem für die Aräometrie benötigten gesamten Dichtebereich darstellt.

Als Meßmethode wurde in dieser Arbeit das in [1] beschriebene Abreißverfahren mit Hohlzylinder benutzt und durch einige in Abb. 2 vermerkte Kontrollmessungen nach der Bügelmethode ergänzt. Die Zylindermethode wurde bevorzugt, weil der kreisförmige Wulst am Zylinder am besten den am kreisförmigen Aräometerstengel angreifenden Kapillarkräften entspricht. Analog haben auch Suggitt und Mitarbeiter[11] die Blasendrucktechnik gewählt, weil sie die Oberflächenspannungswerte für Experimente benötigten, bei denen die Blasenbildung untersucht wurde.

2. Meßergebnisse

In Abb. 2 ist die Oberflächenspannung bei 15 °C und ihr Temperaturkoeffizient in Abhängigkeit von der Dichte (bzw. vom Massen- oder Gewichts-Prozentgehalt) aufgetragen. Der Abb. 2 liegen

Verunreinigung	bei Schwefelsäure „reinst" höchstens %	bei Schwefelsäure „pro analysi" höchstens %	bei Schwefelsäure „pro analysi" effektiv %
Nichtflüchtige Anteile	0,005	0,0005	0,00005
Chlorid (Cl)	0,0003	0,00006	0,00003
Nitrat (NO_3)	0,0005	0,0002	nicht ermittelt
Selen (Se)	0,0005	0,0003	nicht ermittelt
Schwermetalle (Pb)	0,0005	0,0005	0,0001
Eisen (Fe)	0,0003	0,0001	0,00008
Ammonsalze (NH_4)	0,0005	0,0003	0,0002
Arsen (As)	0,00001	0,000003	nicht ermittelt
Oxydierbare Substanzen (als SO_2)	0,003	0,0002	0,0001

[10] Sabinina und Terpugow, Z. physik. Chem., Abt. A **173** (1935) 237.
[11] Suggitt, Aziz and Wetmore, J. Amer. chem. Soc. **71** (1949) 676.

Messungen an Schwefelsäure-Wasser-Gemischen mit 2 Sorten Schwefelsäure zugrunde, die mit „reinst" bzw. „pro analysi" bezeichnet sind. Der Gehalt an Verunreinigungen dieser beiden handelsüblichen Sorten darf die nachfolgend aufgezeichneten Höchstwerte nicht überschreiten. Außerdem sind für die Analysensorte Daten für die durchschnittlichen effektiven Verunreinigungen genannt.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß die Verunreinigungen der Analysensorte um den Faktor 2 bis 10 kleiner sind als diejenigen der Sorte „reinst". Dementsprechend liegen die Oberflächenspannungswerte der Analysensorte höher.

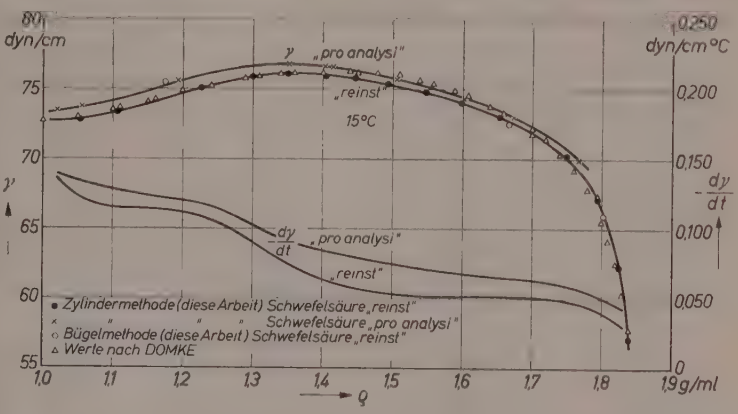


Abb. 2.

Oberflächenspannung von Schwefelsäure-Wasser-Gemischen bei 15° C und ihr Temperaturkoeffizient in Abhängigkeit von der Dichte

In Abb. 2 ist als Bezugstemperatur 15 °C gewählt, weil so der direkte Vergleich mit den von DOMKE[2] nach der Steighöhenmethode ermittelten und nur für 15 °C mitgeteilten Werten, die bisher praktisch allein in der Aräometrie benutzt wurden, möglich ist. Der Temperaturkoeffizient ist dagegen für die heute übliche Bezugstemperatur von 20 °C aus Messungen zwischen 15 und 25 °C ermittelt und in das Diagramm eingetragen worden. Unter dem Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung wird dabei hier wie in [1] der Differenzenquotient $\gamma_{t_1} - \gamma_{t_2} / t_1 - t_2$ verstanden, wobei die Differenz $t_1 - t_2 = 15\,°C - 25\,°C = -10$ grd bei der mittleren Temperatur 20 °C beträgt. Als Versuchsflüssigkeiten wurden Gemische mit doppelt destilliertem

Wasser frisch angesetzt. Wie in [1] stimmten die Oberflächenspannungs werte des doppelt destillierten Wassers innerhalb 0,1% mit den jenigen von Moser[12] überein. Kontrollmessungen mit einem 6 Monat alten Gemisch ergaben keine nennenswerten Abweichungen.

Domke hat für seine Messungen eine Schwefelsäure benutzt, deren Art und Grad von Verunreinigungen etwa denen der Sorte „reinst"

Tabelle 1. *Oberflächenspannung und Temperaturkoeffizient der Oberflächen spannung von Schwefelsäure-Wasser-Gemischen*

„pro analysi" bei 15 und 20 °C

$\varrho_{15 \text{ bzw. } 20}$ [g/ml]	γ_{15} [dyn/cm]	γ_{20} [dyn/cm]	$-\frac{d\gamma}{dt}$ [dyn/cm °C]
1,02	73,59	72,86	0,140
1,05	73,70	73,05	0,135
1,10	74,15	73,55	0,128
1,15	74,83	74,29	0,124
1,20	75,70	75,15	0,120
1,25	76,21	75,67	0,114
1,30	76,60	76,11	0,102
1,35	76,79	76,34	0,091
1,40	76,62	76,19	0,084
1,45	76,30	75,89	0,078
1,50	75,81	75,40	0,075
1,55	75,23	74,85	0,071
1,60	74,51	74,11	0,067
1,65	73,59	73,17	0,065
1,70	72,35	71,90	0,062
1,75	70,75	70,25	0,058
1,80	67,65	66,85	0,049
1,83	64,00	62,95	0,041

entsprach. Dementsprechend weichen Domkes Werte für niedrige Schwefelsäurekonzentrationen bis zur Dichte 1,4 g/ml kaum von unseren an Schwefelsäure „reinst" gemessenen ab. Für höhere Konzentrationen liegen seine Werte teilweise noch über den jetzt an der Analysensorte gemessenen Oberflächenspannungswerten. Eine gewisse Erklärung könnte darin liegen, daß die konzentrierten Gemische bei Domke während der Messung infolge der stark hygroskopischen Eigenschaft schon etwas an Konzentration verloren hatten, während die

[12] Moser, Ann. Physique 82 (1927) 993.

jetzigen Messungen in einem annähernd luftdicht abgeschlossenen Thermostaten vorgenommen worden sind, dessen Luftraum durch Chlorkalzium vorgetrocknet war. Außerdem war das Meßgerät noch von einem ringförmigen Behälter umgeben, der mit Chlorkalzium oder Silikagel gefüllt war. Insbesondere ist die Temperierung der Gemische in völlig luftdicht verschlossenen Behältern vorgenommen. Während

Tabelle 2. *Oberflächenspannung und Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung von Schwefelsäure-Wasser-Gemischen*

„reinst" bei 15 und 20 °C

$\varrho_{15 \text{ bzw. } 20}$ [g/ml]	γ_{15} [dyn/cm]	γ_{20} [dyn/cm]	$-\frac{d\gamma}{dt}$ [dyn/cm °C]
1,02	72,80	72,11	0,136
1,05	72,90	72,30	0,124
1,10	73,30	72,75	0,115
1,15	73,95	73,37	0,115
1,20	74,71	74,20	0,112
1,25	75,39	74,93	0,104
1,30	75,90	75,50	0,090
1,35	76,15	75,78	0,075
1,40	76,02	75,70	0,064
1,45	75,78	75,46	0,057
1,50	75,32	75,02	0,054
1,55	74,72	74,38	0,052
1,60	74,00	73,66	0,052
1,65	73,10	72,74	0,051
1,70	71,90	71,53	0,050
1,75	70,10	69,57	0,048
1,80	66,50	65,65	0,039
1,83	61,20	60,53	0,030

der Messung des Abreißvorganges befand sich der mit dem Dampf der Prüfflüssigkeit angereicherte Luftraum oberhalb des Flüssigkeitsspiegels bis auf $^1/_{10}$° auf der Temperatur der Flüssigkeit.

Die Tafeln 1 und 2 enthalten die für den Gebrauch in der Aräometrie bestimmten ausgeglichenen Werte der Oberflächenspannung für 15 und 20 °C und des negativen Temperaturkoeffizienten $-\frac{d\gamma}{dt}$ für 20 °C in Abhängigkeit von der Dichte für Schwefelsäure-Wasser-Gemische mit den beiden genannten Schwefelsäuresorten.

3. Zusammenfassung

Die Oberflächenspannung von Gemischen aus doppelt destilliertem Wasser und Schwefelsäuren verschiedener Reinheitsgrade wurde für den Temperaturbereich von 15 bis 25 °C nach der Abreißmethode mit Hohlzylinder gemessen und daraus der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung bei 20 °C ermittelt.

Der kritische Vergleich der gewonnenen Werte mit denen anderer Autoren ergab eine maximale Abweichung von 0,6 %.

Die Ergebnisse wurden in Tafeln für den praktischen Gebrauch in der Aräometrie zusammengestellt.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 307–336 (1960)

Kinetische Untersuchungen an Chrom (III)-Komplexen

5. Kinetik und Mechanismus der Aquotisierung des Äthylendiamin-dioxalato-Chrom(III)-Komplexions in wäßriger perchlorsaurer Lösung

Von

H. L. Schläfer, O. Kling, L. Mähler und H. P. Opitz*

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Mit 13 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 1. 12. 59)

Die Aquotisierung von $[Cr\ ox_2en]^-$ zu $[Cr\ ox_2(H_2O)_2]^-$ in wäßriger perchlorsaurer Lösung ($pH \sim 1-3$, $\mu = 0{,}16$) wurde als Dunkelreaktion mit Hilfe von spektrophotometrischen, pH- und differentialrefraktometrischen Messungen untersucht. Eine kinetische Analyse der Meßdaten wurde durchgeführt. Es wird ein Reaktionsmechanismus zur Diskussion gestellt.

A. Einleitung und Problemstellung

In einer Reihe von Arbeiten[1–5] hat der eine von uns zusammen mit Mitarbeitern Kinetik und Mechanismus des Austausches von Äthylendiamin in Chrom(III)-Komplexen gegen H_2O untersucht. Dabei zeigte sich, daß ein Äthylendiaminmolekül in zwei deutlich unterscheidbaren Schritten substituiert wird. Bisher untersuchten wir solche Komplexionen, die drei[2,3,5] oder zwei[4] Äthylendiaminmoleküle enthalten, die sukzessive durch H_2O ersetzt werden. Es erschien nun

---

* Ergebnisse dieser Arbeit wurden auf der „International Conference on Coordination Chemistry", London, April 1959, vorgetragen (vgl. auch die Zusammenfassung in J. Inorg. & Nucl. Chem., im Druck).

[1] H. L. Schläfer und O. Kling, Z. anorg. allg. Chem. **287** (1956) 296.

[2] H. L. Schläfer und O. Kling, Z. physik. Chem. Neue Folge **16** (1958) 14.

[3] H. L. Schläfer und H. Seidel, Z. physik. Chem. Neue Folge **16** (1958) 1.

[4] H. L. Schläfer und R. Kollrack, Z. physik. Chem. Neue Folge **18** (1958) 348.

[5] H. L. Schläfer und O. Kling, J. Inorg. and Nucl. Chem. 8 (1958) 320.

von Interesse, einen Fall zu studieren, bei dem nur ein Molekül Äthylendiamin substituiert wird, um Komplikationen, wie sie bei der Analyse der Meßdaten bei stufenweiser Aquotisierung mehrerer Aminmoleküle auftreten können, von vornherein zu vermeiden. Damit sollte es möglich sein, einen genaueren Einblick in den Mechanismus dieses Vorganges zu gewinnen. Als geeignet erschien das $[Cr\ ox_2en]^-$-Komplexion, bei dem die Aquotisierung nach

$$[Cr\ ox_2en]^- + 2H_2O \rightarrow [Cr\ ox_2(H_2O)_2]^- + en \qquad (1)$$

zum Diaquo-Ion verläuft, das nicht weiter aquotisiert.

B. Experimenteller Teil

B. 1. Präparatives

a) $K\,[Cr\ ox_2en] \cdot 2H_2O$

Das von Werner[6] angegebene Verfahren ergibt in Übereinstimmung mit den Erfahrungen von Bushra und Johnson[7] nur sehr geringe Ausbeuten. Die von diesen Autoren angegebene Vorschrift[7], die ebenfalls keine befriedigenden Ergebnisse liefert, wurde wie folgt modifiziert: Eine Lösung von 16 g Äthylendiaminhydrat (rein, Merck) in 1000 cm³ H_2O wird mit 100 g $K_3[Cr\ ox_3] \cdot 3H_2O$ zum Sieden erhitzt. Der entstehende gemischte Komplex $[Cr\ ox_2en]\,[Cr\ ox\ en_2]$ fällt infolge seiner geringen Löslichkeit aus. Nach schnellem Abkühlen auf Raumtemperatur wird abgesaugt und das Filtrat auf Eis gestellt. Nach einigen Stunden beginnt die Bildung roter Kristalle, die abgesaugt werden. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Stehenlassen bei Raumtemperatur eine zweite Fraktion. Eine dritte Fraktion ist meist so stark mit blauem $K_3[Cr\ ox_3] \cdot 3H_2O$ verunreinigt, daß sich eine weitere Aufarbeitung nicht lohnt. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisieren gereinigt. Dazu versetzt man die Hälfte der vereinigten Fraktionen mit soviel H_2O von etwa 60 °C, daß noch ein Teil ungelöst bleibt und eine gesättigte Lösung entsteht. Es wird vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat zur Kristallisation auf Eis gestellt. Bei dieser Arbeitsweise vermeidet man Verluste durch Aquotisierung der Äthylendiaminverbindung. Die umkristallisierte Verbindung wird mit sehr wenig Eiswasser gewaschen und im Exsiccator über $CaCl_2$ getrocknet.

Analysenwerte:	*Cr:*	ber.	14,31%	gef.	14,23;	14,37
	C:	ber.	19,83%	gef.	19,5 ;	19,7
	H:	ber.	3,33%	gef.	3,0 ;	3,2
	N:	ber.	7,71%	gef.	7,5 ;	7,6

[6] A. Werner, Ann. **406** (1914) 286.

[7] E. Bushra and C. H. Johnson, J. chem. Soc. [London] (1939) 1937.

b) cis- $K[Cr\,ox_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$

Die Darstellung erfolgte nach der von WERNER[8] angegebenen Methode.

Analysenwerte:	*Cr:*	ber.	15,33%	gef.	15,27;	15,25;	15,22
	C:	ber.	14,16%	gef.	13,8 ;	13,7	
	H:	ber.	2,38%	gef.	2,5 ;	2,6	

c) trans- $K[Cr\,ox_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$

Die Verbindung wurde aus dem entsprechenden Natriumsalz trans-$Na[Cr\,ox_2(H_2O)_2] \cdot 5H_2O$, das nach der Vorschrift von WERNER[9] hergestellt wurde, durch Umfällen mit konz. *KBr*-Lösung erhalten.

Analysenwerte:	*Cr:*	ber.	14,56%	gef.	14,56;	14,62;	14,64;	14,62
	C:	ber.	13,45%	gef.	13,6 ;	13,7		
	H:	ber.	2,35%	gef.	2,8 ;	2,9		

B. 2. Analytisches

Die früher von uns verwendete Methode zur Chrombestimmung durch komplexometrische Titration mit Äthylendiamintetraessigsäure[10] läßt sich bei Oxalatokomplexen nicht verwenden. Dagegen erwies sich folgendes Verfahren brauchbar:

Das Komplexsalz wird mit 2 bis 3 cm³ konz. H_2SO_4 erhitzt. Die Komplexverbindungen zersetzen sich unter *CO*- und CO_2-Abspaltung — bei Äthylendiaminkomplexen gleichzeitig unter Bildung von Ammonsulfat — zu Chromsulfat. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird einige Minuten vorsichtig weiter erwärmt, abgekühlt und mit etwas H_2O verdünnt. Die Lösung wird nun in eine $NaOH/H_2O_2$-Lösung eingegossen, das überschüssige H_2O_2 verkocht und das entstandene Chromat jodometrisch titriert. Die *C*-, *H*- und *N*-Bestimmungen wurden nach den üblichen Methoden der organischen Elementaranalyse vorgenommen.

B. 3. Meßmethoden

Die Lösungen von $[Cr\,ox_2en]^-$ in $H_2O/HClO_4/NaClO_4$ wurden unter Lichtausschluß im Thermostaten bei konstanter Temperatur aufbewahrt.

a) pH-Messungen

Die Messungen wurden mit einem Philips *pH*-Meter Typ GM 4491 unter Verwendung einer mit 0,03 n *HCl* gefüllten Glaselektrode und einer gesättigten Kalomelelektrode als Bezugselektrode durchgeführt. Vergleichsmessungen wurden mit einer Chinhydronelektrode vorgenommen.

---

[8] A. WERNER, Ann. **406** (1914) 304.

[9] A. WERNER, Ann. **406** (1914) 299.

[10] H. L. SCHLÄFER und O. KLING, Z. anorg. allg. Chem. **302** (1959) 1.

b) Spektrophotometrische Messungen

Die Meßreihen wurden mit einem Unicam Quarzspektrophotometer SP 50 mit Thermostatenteil in 1 cm und 4 cm Quarzküvetten durchgeführt. Außer dem fand ein selbstregistrierendes Beckman DK-2 Spektrophotometer Verwendung.

c) Differentialrefraktometrische Messungen

Es wurde ein im Institut gebautes Differentialrefraktometer verwendet, das die Änderung der Brechungszahl photographisch zu verfolgen gestattet[2,11]. Die auf Agepe-Film aufgenommenen Spaltbilder wurden auf einer Photometerbank vermessen.

Tabelle 1. *pH-Werte wäßriger Lösungen von* $[Cr\,ox_2en]^-$ *in* $NaClO_4/HClO_4$*-Standard als Funktion der Reaktionszeit bei verschiedenen Temperaturen* ($\mu = 0{,}16$, $c = 0{,}01$ *m*, *Anfangs-pH-Wert* $= 1{,}69$)

Reaktionstemperatur: 5,0 °C				Reaktionstemperatur: 10,0 °C			
t (Std)	*pH*	*t* (Std)	*pH*	*t* (Std)	*pH*	*t* (Std)	*pH*
0,25	1,71	0,25	1,71	0,25	1,70	0,25	1,71
3	1,71	5	1,72	3	$1{,}71_5$	5	$1{,}73_5$
7	$1{,}72_5$	10	1,73	7	1,74	10	1,75
13	1,74	24	1,76	12	$1{,}75_5$	24	$1{,}79_5$
18	1,75	30	1,77	18	$1{,}77_5$	30	$1{,}82_5$
37	1,78	51	$1{,}80_5$	37	1,84	51	$1{,}88_5$
65	1,83	101	$1{,}89_5$	64	1,93	84	2,00
114	$1{,}91_5$	145	$1{,}97_5$	97	2,04	121	$2{,}13_5$
165	2,02	193	2,07	134	2,18	151	2,24
213	2,11	240	$2{,}16_5$	164	2,28	176	$2{,}33_5$
263	$2{,}21_5$	271	2,23	189	2,38	200	2,43
284,5	2,25	312	2,30	213	2,48	240	$2{,}58_5$
334	$2{,}35_5$	360	2,40	253	2,64	271	2,70
382	$2{,}45_5$			262	2,67	297	$2{,}79_5$
				284	2,76	321	$2{,}88_5$
				310	2,85	345	$2{,}97_5$
				334	2,95	368	3,06
				358	3,04	408	3,20
				381	3,13	419	3,24
				421	3,27	441	3,30
				432	3,31	465	3,38
				454	3,38	504	$3{,}49_5$
				478	3,45	529	3,54
				517	3,57	586	3,70
				542	$3{,}60_5$	626	3,77
				599	$3{,}77_5$		
				639	3,85		

[11] Dissertation J. Rasper, Frankfurt a. M. 1957.

Tabelle 1 *(Fortsetzung)*

Reaktionstemperatur: 15,0 °C				Reaktionstemperatur: 20,0 °C			
t (Std)	*pH*	*t* (Std)	*pH*	*t* (Std)	*pH*	*t* (Std)	*pH*
0,25	1,70	0,25	1,69	0,25	1,70	0,25	1,70
2	1,73	3	$1,72_5$	2	1,73	2	1,74
4	1,74	5	1,75	4	1,77	4	1,76
7	1,77	8	1,76	6	1,78	7	1,79
10	1,78	11	1,79	9	1,82	10	1,84
13	1,80	12	1,79	12	1,86	14	1,88
17	1,83	15	1,81	16	$1,89_5$	18,5	1,93
24	1,87	20	1,85	20,5	1,96	22	$1,97_5$
26	1,90	26	1,88	24	2,00	28	2,05
37	1,95	39	1,98	30	2,08	34	2,11
46	2,01	49	2,04	36	2,13	40	$2,18_5$
60	2,10	60	2,11	42	2,21	46	$2,25_5$
73	2,18	76	2,20	48	$2,27_5$	52	2,32
83	2,25	88	2,28	54	2,34	58	2,39
94	2,32	100	2,37	60	$2,41_5$	67	$2,48_5$
110	2,43	109	2,42	69	2,52	76	2,61
122	2,51	118	2,49	78	2,63	85	2,72
134	2,60	127	2,56	87	2,75	94	2,85
143	2,66	136	2,62	96	$2,87_5$	105	2,98
152	2,72	147	2,70	107	3,01	118	3,11
161	2,78	160	2,78	120	3,14	129	3,25
181	$2,93_5$	171	2.86	131	3,27	142	$3,37_5$
194	$3,01_5$	184	2,95	144	3,40	154	3,48
205	3,09	196	3,04	156	3,50	168	$3,58_5$
218	3,19	210	3,13	170	$3,60_5$	215	3,85
230	3,27	257	$3,42_5$	214	3,87		

B. 4. Meßresultate

a) pH-Messungen

Es wurden wäßrige 0,01 molare Lösungen von $[Cr\,ox_2en]^-$ in $NaClO_4/HClO_4$ untersucht. Die Säurekonzentration wurde äquivalent dem bei der Aquotisierung freiwerdenden Äthylendiamin gewählt, das nach

$$en + 2H^+ \rightleftharpoons enH_2^{++} \tag{2}$$

pro Molekül zwei Protonen verbraucht.

Zur Einstellung einer Ionenstärke von $\mu = 0{,}16$ wurde ein Standardlösungsmittel folgender Zusammensetzung verwendet: 10 cm³ 2,0 n $HClO_4$ und 18,26 g $NaClO_4 \cdot H_2O$ (p. a. Riedel de Haën) werden mit bidest. H_2O auf

1000 cm³ aufgefüllt. Dieser Standard besitzt eine Ionenstärke von $\mu = 0{,}15$. Eine 0,01 molare Lösung des Komplexes in diesem Standardlösungsmittel hat die Ionenstärke $\mu = 0{,}16$. Der pH-Wert des reinen Lösungsmittels (bezogen auf Merckscheres Puffertitrisol pH 2,00 $\pm$ 0,02) gemessen mit der Glaselektrode beträgt 1,69.

Es wurde die Änderung des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei den Temperaturen 5,0, 10,0, 15,0 und 20,0 °C mit je zwei Ansätzen von 500 cm³ (1,816 g des Komplexsalzes) untersucht. Die Proben für die pH-Messungen wurden jeweils 5 Minuten vor Meßbeginn aus den Reaktionskolben entnommen und auf 20,0 °C temperiert. Die ersten pH-Messungen konnten jeweils 15 Minuten nach Herstellung der Lösungen vorgenommen werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 angegeben. Jeder Meßwert der Tab. 1 ist ein Mittelwert aus 10 Einstellungen am pH-Meter. Zur Kontrolle auf Konstanz des Asymmetriepotentials im pH-Intervall von 1,7 bis 3,0 wurden Vergleichsmessungen mit der Chinhydronelektrode in Merckschen Pufferlösungen von pH 2,00 und 3,00 vorgenommen. Dabei ergab sich, daß die auftretenden Abweichungen innerhalb der Meßfehler ($\pm$ 0,01 pH) liegen.

Abb. 1 zeigt den Gesamtverlauf der pH-Zeit-Kurven, Abb. 2 den Anfangsverlauf. Man kann die Kurven, wie dies in Abb. 1 für $T = 10{,}0$ °C durchgeführt wurde, in vier Gebiete zerlegen.

Am Anfang zeigt sich eine starke Krümmung (Gebiet I). Die Extrapolation dieser Anfangskrümmung auf die Zeit $t = 0$ ergibt einen Anfangswert des pH von 1,69, der der Wasserstoffionenkonzentration des reinen Lösungsmittels entspricht. Der weitere Kurvenverlauf erscheint bei oberflächlicher Betrachtung gerade. Tatsächlich weisen die Kurven jedoch einen schwachen Durchhang auf. Im Gebiet II besitzen sie eine andere mittlere Steigung als im Gebiet III. Gebiet II stellt somit ein Wendegebiet dar. Im Bereich III kann man die Kurven in guter Näherung durch Gerade approximieren. Diese Geraden sind für alle Kurven in das Gebiet II hineinverlängert und als gestrichelte Linien in Abb. 1 eingezeichnet. Bei pH-Werten $> 3{,}0$ bis 3,2 zeigen sich wieder Abweichungen vom geraden Verlauf. Die Kurven werden flacher (Gebiet IV). Bei pH 3,0 bis 3,2 sind etwa 95% der vorgelegten Säure verbraucht, d. h. $\sim$ 95% des eingesetzten Äthylendiaminkomplexes zum Diaquoion umgesetzt.

b) Extinktionsmessungen

Messungen der Lichtabsorption wurden an Lösungen von $[Cr\,ox_2en]^-$ ($c = 0{,}01$ m und 0,0025 m) in Standard-Lösungsmittel durchgeführt. Das reine Standardlösungsmittel, dessen Zusammensetzung aus Tab. 5 ersichtlich ist, hatte einen pH-Wert von 1,06. Die während der Aquotisierung beobachtete Änderung des pH-Wertes war sehr geringfügig. Direkt nach dem Ansetzen der Lösungen beobachtet man einen pH-Wert von 1,08. Am Ende der Reaktion wurde ein pH-Wert von 1,12 gemessen.

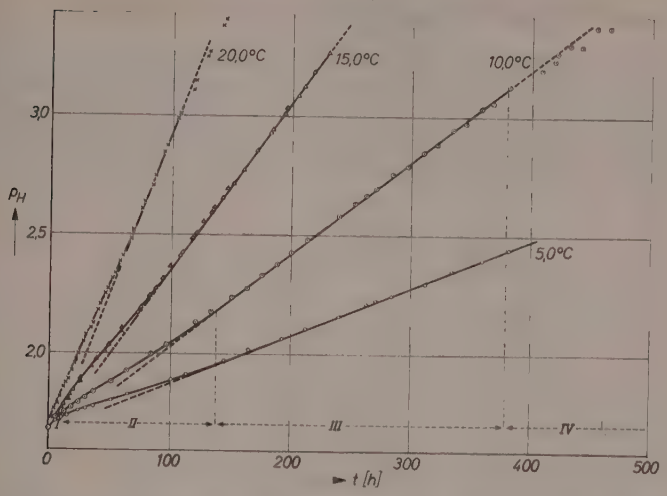


Abb. 1. Zeitliche Änderung des pH-Wertes bei verschiedenen Temperaturen (Gesamtverlauf)

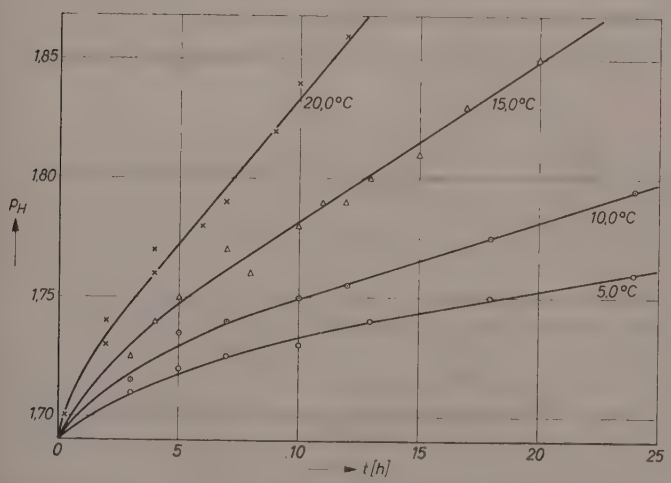


Abb. 2. Zeitliche Änderung des pH-Wertes bei verschiedenen Temperaturen (Anfangsverlauf)

I. Absorptionsspektren von $[Cr\ ox_2en]^-$, *cis*-$[Cr\ ox_2(H_2O)_2]^-$ und *trans*-$[Cr\ ox_2(H_2O)_2]^-$

Die Spektren der drei Komplexionen sind in Abb. 3 dargestellt. Der Äthylen diaminkomplex und der trans-Diaquo-Komplex wurden in Standardlösung mittel vom pH-Wert 1,06, der cis-Diaquo-Komplex bei pH 3,00 untersuch Das Spektrum des trans-Diaquo-Komplexes wurde mit Hilfe des registrierende Beckman-Spektrophotometers DK-2 ermittelt. Infolge der schnellen trans → ci

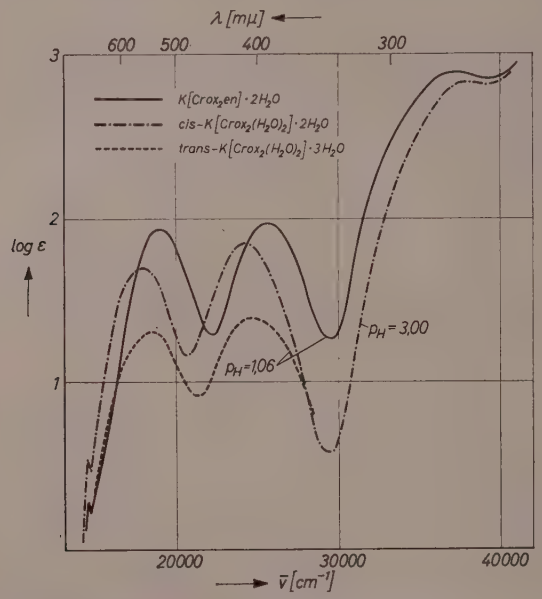


Abb. 3. Absorptionsspektren von $[Cr\ ox_2en]^-$, cis-$[Cr\ ox_2\ (H_2O)_2]^-$ und tran $[Cr\ ox_2\ (H_2O)_2]^-$ in wäßriger perchlorsaurer Lösung. $c = 0{,}1 - 0{,}001\ m$

Tabelle 2. *Spektrum von* $K\ [Cr\ ox_2en] \cdot 2\,H_2O$ *in* $HClO_4$-$NaClO_4$-*Standard.* $pH = 1{,}06$

λ_{max} [mμ]	λ_{min} [mμ]	$\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	ε	log ε
—	341	29300	17,7	1,248
395	—	25300	94,4	1,973
—	452	22100	19,4	1,288
530	—	18850	88,0	1,945
—	685	14600	1,6	0,205
690	—	14500	2,1	0,322

Tabelle 3. *Spektrum von cis-K* $[Cr\,ox_2\,(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ *in* $HClO_4$-$NaClO_4$-*Lösung.* $pH = 3{,}00$

λ_{max} [mμ]	λ_{min} [mμ]	$\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	ε	log ε
—	341	29300	3,6	0,556
415	—	24100	69,0	1,839
—	484	20650	14,3	1,155
564	—	17750	52,0	1,716
—	685	14600	2,9	0,470
688	—	14550	3,3	0,519

Tabelle 4. *Spektrum von trans-K* $[Cr\,ox_2\,(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ *in* $HClO_4$-$NaClO_4$-*Standard.* $pH = 1{,}06$

λ_{max} [mμ]	λ_{min} [mμ]	$\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	ε	log ε
406	—	24650	24,2	1,384
—	470	21300	8,3	0,919
540	—	18500	20,5	1,312

Umlagerung kann man es nicht direkt messen, sondern erhält es durch Extrapolation der spektralen Änderungen auf die Zeit Null.

In den Tab. 2, 3 und 4 sind die Werte für die Wellenlängen (bzw. Wellenzahlen) und für log ε der Bandenmaxima der Komplexionen zusammengestellt.

II. Qualitative Messungen

In Abb. 4 sind die spektralen Änderungen im Gebiet von 320 bis 660 mμ dargestellt, die man bei der Aquotisierung einer 0,01 m $[Cr\,ox_2en]^-$-Lösung (Dunkelreaktion) bei der Temperatur 10,0 °C beobachtet.

Bei anderen Temperaturen findet man entsprechende Verhältnisse. Auch die Lichtreaktion (Bestrahlung mit dem Gesamtspektrum einer Wolfram-Punktlichtlampe) zeigt qualitativ denselben Verlauf. Sie läuft lediglich mit größerer Geschwindigkeit ab.

Man erkennt in Abb. 4 drei Überschneidungsbereiche der Absorptionskurven. Bei 572 und 515 mμ gehen alle Kurven bis zu einer bestimmten Reaktionszeit durch einen Punkt. Bei $\sim$ 460 mμ findet man ein Überschneidungsgebiet, das in Abb. 5 vergrößert dargestellt ist. Die Extinktion einer Lösung des cis-$[Cr\,ox_2(H_2O)_2]^-$ sinkt im pH-Bereich $< 2{,}0$ im Laufe der Zeit im gesamten Spektralgebiet langsam ab und nimmt schließlich konstante Werte an.

Wie aus Abb. 6 zu sehen ist, nähert sich dabei die resultierende Absorptionskur
mit abnehmendem pH-Wert immer mehr derjenigen des trans-Diaquo-Ions. I
pH-Bereich $> 2{,}0$ beobachtet man auch nach sehr langen Zeiten (mehre
Wochen) bzw. beim Erhitzen keine Änderung des cis-Diaquo-Spektrums. D
untersuchten Lösungen waren 0,01 molar an Komplexion und hatten mit Au
nahme der Lösung von $pH = 0{,}43$ alle die Ionenstärke $\mu = 0{,}16$. Die Zusan
mensetzung der verwendeten Lösungsmittel ist in Tab. 5 angegeben.

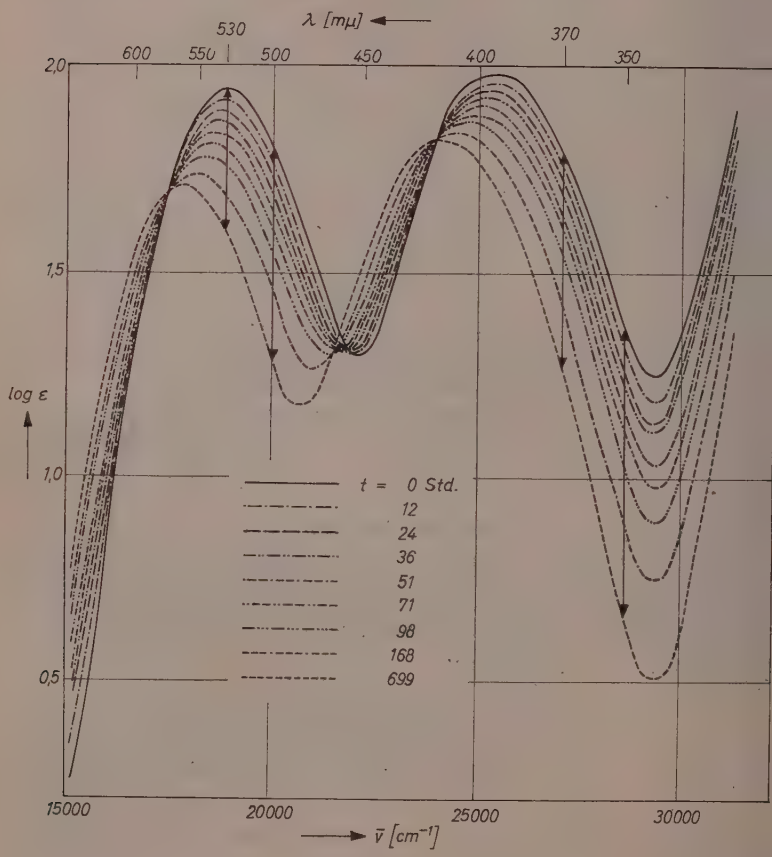


Abb. 4. Zeitliche Änderung des Absorptionsspektrums bei der Aquotisierung vor
$[Cr\,ox_2en]^-$ (Dunkelreaktion, wäßrige perchlorsaure Lösung, pH 1,05, $\mu = 0{,}16$
Reaktionstemperatur 10,0 °C). Durch Pfeile sind die vier Wellenlängen gekenn-
zeichnet, bei denen die quantitativen Messungen vorgenommen wurden

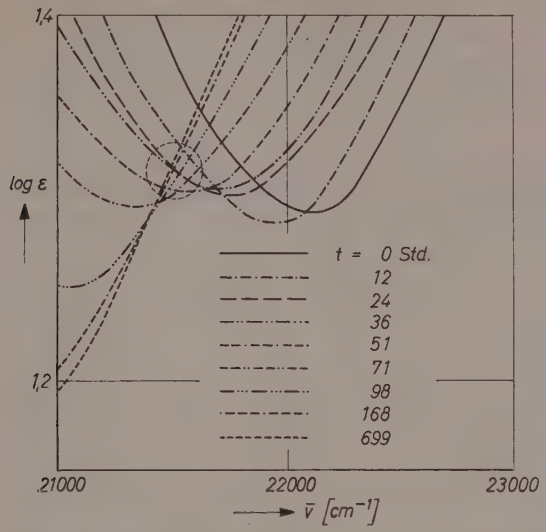


Abb. 5. Zeitliche Änderung des Absorptionsspektrums bei der Aquotisierung von $[Cr\,ox_2en]^-$ im Bereich zwischen 21000 und 23000 cm^{-1} (Dunkelreaktion, wäßrige perchlorsaure Lösung, pH 1,05, $\mu = 0{,}16$, Reaktionstemperatur 10,0 °C)

Tabelle 5. *Zusammensetzung der verwendeten Lösungsmittel*

pH	1000 cm^3 Lösung enthalten		μ
	cm^3 2,0 n $HClO_4$	g $NaClO_4 \cdot 2H_2O$	
0,43	186,00	—	0,37
1,06	50,00	7,00	0,15
1,69	10,00	18,26	0,15
2,00	5,00	20,00	0,15
3,00	0,50	21,00	0,15
4,00	0,05	21,00	0,15

(0,01 m Lösungen des $K\,[Cr\,ox_2en] \cdot 2H_2O$ in diesen Lösungsmitteln besitzen eine Ionenstärke von 0,16, mit Ausnahme des Lösungsmittels von $pH = 0{,}43$).

III. Quantitative Messungen

In Tab. 6 sind die bei den Wellenlängen 350, 370, 500 und 530 mμ gemessenen Extinktionswerte zusammengestellt.

Für jede Reaktionstemperatur wurden je zwei Ansätze einer 0,01 molaren, ferner bei 20,0 °C je einer 0,01 molaren und einer 0,0025 molaren Lösung in Standard-Lösungsmittel mit $pH = 1{,}06$ untersucht. Die in Tab. 6 angegebenen

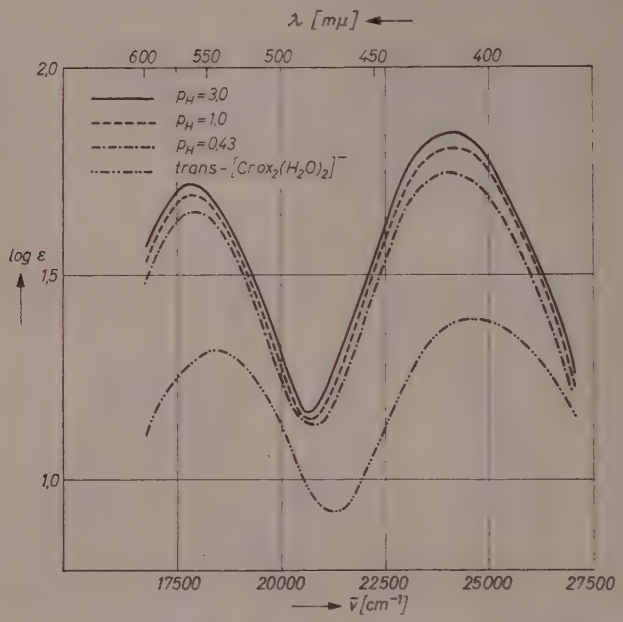


Abb. 6. Absorptionsspektrum von cis-$[Cr\,ox_2\,(H_2O)_2]^-$ als Funktion des pH-Wertes. (Es sind die nach längerer Zeit erhaltenen Absorptionskurven angegeben)

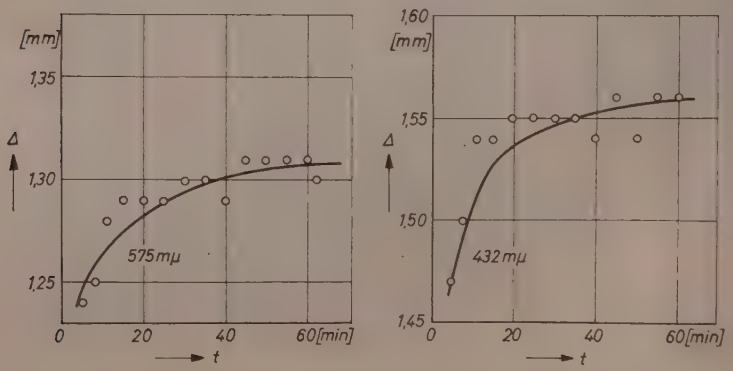


Abb. 7. Änderung des Spaltbildabstandes mit der Reaktionszeit. ($[Cr\,ox_2en]^-$, wäßrige perchlorsaure Lösung, $c = 0{,}01$ m, $pH = 1{,}69$, $\mu = 0{,}16$, Reaktionstemperatur 6,0 °C)

Extinktionswerte sind Mittelwerte aus jeweils 10 Einzelmessungen. Die bei 20,0 °C mit $c = 0{,}01$ m in einer 1 cm Küvette gemessenen Extinktionswerte sind mit den mit $c = 0{,}0025$ m in einer 4 cm Küvette gefundenen Werten identisch.

Tabelle 6. *Extinktionswerte wäßriger Lösungen von* $[Cr\,ox_2en]^-$ *in* $NaClO_4$-$HClO_4$-*Standard als Funktion der Reaktionszeit bei verschiedenen Temperaturen*

(Anfangs-*pH*-Wert = 1,06, $\mu = 0{,}16$)

a) Reaktionstemp. 5,0 °C 0,01 m; $d = 1$ cm $E_t \cdot 10^3$					b) Reaktionstemp. 10,0 °C 0,01 m; $d = 1$ cm $E_t \cdot 10^3$				
$t[h]$	350	370	500	530 mμ	$t[h]$	350	370	500	530 mμ
0	232	632	638	880	0	231	629	632	877
1	230	627	634	873	1,5	226	619	624	865
3	226	621	626	872	3,5	222	609	618	862
8	220	608	612	862	8	213	587	592	839
15	214	592	598	840	12	207	573	578	817
25	205	570	575	811	18	198	553	559	789
31	197	555	558	800	24	186	525	525	765
38	193	542	543	782	28	178	508	510	744
46	186	528	528	764	33	171	494	495	728
54	117	505	507	746	39	163	476	476	707
62	172	495	497	730	45	158	458	458	683
71	166	483	485	715	52	148	438	442	667
84	156	460	457	690	59	141	421	421	647
96	149	440	443	672	67	133	406	405	628
108	141	424	425	652	75	125	383	384	607
120	135	410	413	638	83	119	370	367	590
132	129	394	395	620	91	113	358	357	576
146	123	380	380	608	99	108	341	341	560
159	119	368	369	589	107	102	330	331	544
173	111	352	352	569	117	97	319	318	529
183	108	345	344	562	125	93	303	304	514
200	103	331	330	547	133	91	298	297	510
218	100	321	320	537	143	86	288	288	500
247	91	300	300	513	155	81	275	277	493
270	86	287	285	494	179	75	257	258	464
298	81	274	274	485	216	67	237	235	436
325	76	263	260	470	267	60	218	219	421
359	73	252	255	461	334	55	207	208	403
410	67	238	238	442	458	52	193	195	388
484	61	224	224	428	598	47	185	186	387
583	57	211	211	411	747	47	181	180	378

Tabelle 6 *(Fortsetzung)*

c) Reaktionstemperatur 15,0 °C

0,01 m; $d = 1$ cm

	$E_t \cdot 10^3$					$E_t \cdot 10^3$			
t[h]	350	370	500	530 mμ	t[h]	350	370	500	530 mμ
0	232	633	642	882	46	122	374	374	594
1	227	623	629	875	51	112	354	352	574
2,5	223	613	614	864	56	110	343	342	560
4,5	214	598	599	848	61	104	331	331	546
6,5	208	582	583	830	67	101	318	315	530
10,5	197	551	554	791	73	92	302	303	515
13,5	188	534	538	771	79	88	291	290	501
16,5	181	515	521	750	86	84	281	282	493
20,5	169	489	488	722	93	81	271	270	480
24	160	469	468	699	100	77	263	263	472
27	154	453	452	682	117	70	245	247	450
30	147	438	437	666	141	62	228	229	432
34	140	421	421	646	212	55	203	204	405
38	133	405	405	629	310	47	187	189	387
42	127	391	391	611	457	47	182	182	377

Tabelle 6 *(Fortsetzung)*

d) Reaktionstemperatur 20,0 °C

0,01 m; $d = 1$ cm					0,0025 m; $d = 4$ cm				
	$E_t \cdot 10^3$					$E_t \cdot 10^3$			
t[h]	350	370	500	530 mμ	t[h]	350	370	500	530 mμ
0	228	630	638	887	0	228	631	637	885
1	221	613	620	868	1,5	219	608	612	864
3	209	583	588	838	3,5	207	580	587	833
5	198	555	560	807	5,5	196	550	553	800
7	185	531	533	778	7,5	185	524	525	770
9	177	507	512	753	9,5	174	503	507	745
11	168	487	492	728	11,5	167	484	486	723
13	159	467	468	704	13,5	157	462	461	698
15	155	450	454	684	15,5	153	445	448	682
17	146	435	434	663	18	140	424	427	650
19	136	413	414	638	20	133	410	407	637
21	131	396	399	625	22	126	390	389	619
23	124	382	384	610	24	120	375	377	603
25	118	371	373	595	26	118	365	366	591
27	111	357	358	580	28	113	353	352	571
30	104	340	339	562	31	106	339	338	558

Tabelle 6 *(Fortsetzung)*

d) Reaktionstemp. 20,0°C									
0,01 m; d = 1 cm					0,0025 m; d = 4 cm				
	$E_t \cdot 10^3$					$E_t \cdot 10^3$			
$t[h]$	350	370	500	530 mμ	$t[h]$	350	370	500	530 mμ
33	98	328	330	547	34	97	322	323	542
37	93	308	310	527	38	92	306	306	523
41	87	296	294	513	42	85	293	293	507
45	82	278	280	491	46	82	280	282	492
50	72	264	268	475	51	76	263	263	473
56	67	248	248	456	57	69	247	249	455
67	64	232	233	438	68	63	232	233	438
97	55	206	207	403	98	55	205	207	402
149	50	191	191	387	150	50	190	193	387
270	46	179	179	378	271	45	177	180	374
∞	44	176	176	372					

c) Differentialrefraktometrische Messungen

Die refraktometrischen Messungen wurden mit 0,01 molaren Lösungen des Komplexes in einem Lösungsmittel von pH = 1,69 durchgeführt, das die unter B 4a) angegebene Zusammensetzung hatte. Es wurde gegen das reine Lösungsmittel gemessen.

Man beobachtet innerhalb der ersten Stunden ein starkes Ansteigen der Brechungszahl gegen einen Grenzwert, wie es in Abb. 7 als Beispiel für die Temperatur 6,0 °C und die Wellenlängen 575 mμ und 432 mμ dargestellt ist.

C. Ermittlung der kinetischen Daten

C. 1. Auswertung der pH-Messungen

Die nach Gl. (1) verlaufende Aquotisierung sollte, da der Substituent H_2O in großem Überschuß zugegen ist, nach einem Zeitgesetz erster Ordnung verlaufen (Bestätigung durch Extinktionsmessungen vgl. C. 2.). Für eine Einstufenreaktion 1. Ordnung gilt

$$\log \frac{a}{a_0} = -\frac{kt}{2.303}, \tag{3}$$

wenn a_0 die Ausgangskonzentration des reagierenden Stoffes ($[Cr\ ox_2en]^-$), a seine Konzentration zur Zeit t und k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist. Werden pro Molekül aus dem Komplex

austretendem Amin n Protonen verbraucht und ist H_0 die Wasserstoffionenkonzentration zur Zeit $t = 0$ und H_t diejenige zur Zeit t, so gilt

$$a = \frac{H_t - H_0 + n\,a_0}{n}\,. \tag{4}$$

Für den Fall, daß die vorgelegte Protonenkonzentration H_0 gleich dem n-fachen der Gesamtkonzentration an Amin ist, d. h. da pro Komplexion ein Aminmolekül vorhanden ist, daß sie das n-fache der Komplexkonzentration beträgt ($H_0 = n\,a_0$), erhält man mit Gln. (3) und (4)

$$\log \frac{H_t}{H_0} = -\frac{kt}{2.303}$$

oder (5)

$$pH - pH_0 = \frac{kt}{2.303}\,.$$

Trägt man den pH-Wert gegen die Zeit auf, so sollte, da jedes bei der Reaktion (1) freiwerdende Äthylendiaminmolekül nach (2) je zwei Protonen bindet ($n = 2$), eine Gerade resultieren, wenn die Ausgangskonzentration an Perchlorsäure gleich $2a_0$ gewählt wird. Aus Abb. 1 und 2 sieht man, daß dies jedenfalls bei kleinen Zeiten nicht der Fall ist. Damit ist eine einstufige Reaktion $[Cr\,ox_2en]^- \rightarrow [Cr\,ox_2\,(H_2O)_2]^-$ auszuschließen.

Aus Abb. 1 erkennt man, daß man nach einer gewissen Zeit praktisch einen linearen Zusammenhang zwischen pH-Wert und Zeit erhält (Bereich III). Bei einer Mehrstufenreaktion kann eine solche lineare Abhängigkeit des pH-Wertes von der Zeit erst dann auftreten, wenn ein Schritt praktisch allein geschwindigkeitsbestimmend wird. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die man aus dem geraden Teil III der pH-Zeit-Kurven graphisch sowie mit Hilfe einer Aus-

Tabelle 7. *Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für verschiedene Temperaturen* (aus pH-Messungen)

Temp. °C	$k_2 \cdot 10^2$ (Std^{-1}) graphisch	$k_2 \cdot 10^2$ (Std^{-1}) mit Ausgleichsrechnung	$\Delta\bar{k}_2$ %
5,0	0,46 ± 0,02	0,46 ± 0,02$_2$	4,8
10,0	0,89 ± 0,02	0,88 ± 0,02$_7$	3,1
15,0	1,60 ± 0,03	1,60 ± 0,04	2,5
20,0	2,85 ± 0,09	2,91 ± 0,10$_6$	3,6

$\Delta\bar{k}_2$% gibt den nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechneten Absolutfehler von k_2 an, wenn man den pH-Meßfehler mit $\Delta pH = \pm 0{,}01$ annimmt und den Zeitmeßfehler als vernachlässigbar klein ansieht. Die experimentell gefundenen Streuungen der k_2-Werte sind bei weitem kleiner.

gleichsrechnung erhält, sind in Tab. 7 angeführt. Aus den Werten der Tab. 7 findet man für die Aktivierungsenergie $E = 19{,}8 \pm 0{,}2$ kcal · mol^{-1}, für die Aktionskonstante $PZ = (5{,}0 \pm 1{,}7) \cdot 10^9$ sec^{-1}. Die Aktivierungsentropie für 20,0 °C berechnet sich zu $\Delta S^*_{293} = -14{,}7 \pm 1{,}7$ *Cl*.

Nimmt man an, daß die Reaktion Gl. (1) in zwei Schritten erster Ordnung abläuft, so ergibt sich aus dem relativ steilen Anfangsanstieg der *pH-t*-Kurven (Abb. 1 und 2), daß bereits der erste Reaktionsschritt Protonen verbraucht. Da bei der Gesamtreaktion insgesamt 2 Protonen verbraucht werden, ist die einfachste Annahme zunächst, daß pro Reaktionsschritt je ein Wasserstoffion benötigt wird.

$$A \xrightarrow[(H^+)]{k_1} B \xrightarrow[(H^+)]{k_2} C. \tag{6}$$

Für die laufenden Konzentrationen a, b und c der Stoffe A ($[Cr\,ox_2en]^-$), B (Zwischenverbindung) und C ($[Cr\,ox_2(H_2O)_2]^-$) gelten die Beziehungen

$$a = a_0 \cdot e^{-k_1 t} \tag{7}$$

$$b = a_0 \cdot P \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \tag{8}$$

und

$$c = a_0\,[1 - e^{-k_1 t} - P\,(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})] \tag{9}$$

mit $P = \frac{k_1}{k_2 - k_1}$. Unter Berücksichtigung von

$$H_0 - H_t = b + 2c \quad \text{und} \quad H_0 = 2a_0 \tag{10}$$

erhält man

$$p_H = p_{H_0} - \log\left[\left(\frac{P}{2} + 1\right) e^{-k_1 t} - \frac{P}{2} e^{-k_2 t}\right]. \tag{11}$$

Zur Diskussion von Gl. (11) betrachten wir die folgenden beiden Grenzfälle:

1. $k_1 \gg k_2$; $k_1 \to \infty$.

Da $P \to -1$ geht und das Glied mit $e^{-k_1 t}$ verschwindet, nimmt Gl. (11) die Form

$$p_H \approx p_{H_0} - \log\left(\frac{1}{2} e^{-k_2 t}\right) = p_{H_0} + \frac{k_2 t}{2.303} + \log 2 \tag{12}$$

an.

Gl. (12) ist bis auf das konstante Glied log 2 mit Gl. (5) identisch. Liegt also der Grenzfall $k_2 \ll k_1$ vor, so bedeutet dies, daß bereits nach sehr kurzer Zeit die erste Stufe abgelaufen und die Hälfte der vorgelegten Säuremenge verbraucht ist. Der kurz nach dem Auflösen des Komplexsalzes gemessene pH-Wert pH_0' wäre also um $\sim 0{,}30$ pH-Einheiten höher als der des reinen Lösungsmittels.

$$pH_0' \approx pH_0 + 0{,}30.$$

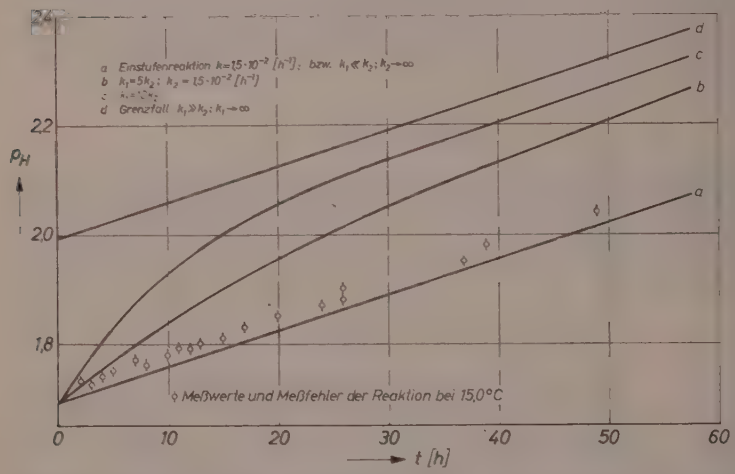


Abb. 8. Nach Gl. (11) für verschiedene Werte des Konstantenverhältnisses $k_1 : k_2$ berechnete pH-Zeit-Kurven. (Bezugswert ist die aus dem geraden Kurventeil ermittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion bei 15,0° C)

2. $k_1 \ll k_2$; $k_2 \to \infty$.

Da $P \to 0$ geht und das Glied mit $e^{-k_2 t}$ verschwindet, ergibt sich

$$pH \approx pH_0 + \frac{k_1 t}{2.303}. \tag{13}$$

Gl. (13) ist mit Gl. (5) für eine reine Einstufenreaktion identisch.

In Abb. 8 sind die nach Gl. (11) für verschiedene Verhältnisse $k_1 : k_2$ erhaltenen pH-t-Kurven gezeichnet. Als Bezugswert wurde die aus dem geraden Teil der Meßkurve ermittelte Konstante für 15,0 °C gewählt.

a ist die bei einer Einstufenreaktion resultierende Gerade [Grenzfall 2, Gl. (13)], d ist die dazu parallel um 0,30 Einheiten verschobene Gerade [Grenzfall 1, Gl. (12)]. Die Fälle mit $k_1 < k_2$ mit endlichem k_2 liefern Kurven, die unterhalb der Geraden a zu liegen kommen. Sie sind auf Grund der Form der experimentell erhaltenen Kurven (vgl. Abb. 2) von vorneherein auszuschließen.

Die zwischen a und d liegenden Kurven zeigen eine Anfangskrümmung, um dann in Geraden der gleichen Steigung überzugehen. Ein Vergleich mit den miteingezeichneten Meßwerten für 15,0 °C zeigt jedoch, daß die beobachtete pH-Zunahme zu Reaktionsbeginn viel kleiner ist als die berechnete. Durch geeignete Wahl des Konstantenverhältnisses kann man zwar erreichen, daß auch die theoretischen Kurven tiefer liegen, dann geht jedoch die Anfangskrümmung erst nach viel größeren Reaktionszeiten in eine Gerade über als, dies bei der experimentellen Kurve beobachtet wird.

Das Reaktionsschema Gl. (6) kann also in der Form, daß pro Reaktionsschritt je ein Proton verbraucht wird, nicht zur Deutung der Meßergebnisse herangezogen werden.

Nimmt man ganz allgemein an, daß beim ersten Reaktionsschritt m Protonen verbraucht werden (m sei jede beliebige Zahl > 0) und für den zweiten Schritt $n - m$ Protonen benötigt werden, so ergibt sich das Reaktionsschema

$$A \xrightarrow[(mH^+)]{k_1} \{B\} \xrightarrow[((n-m)H^+)]{k_2} C. \tag{14}$$

$m > n$ bedeutet dabei, daß im zweiten Reaktionsschritt wieder Protonen frei werden, so daß nach quantitativem Umsatz n Mole H^+ pro Mol C gebunden sind [im vorliegenden Fall ist $n = 2$, vgl. Gl. (2)]. Die bis zur Zeit t verbrauchte Menge an Wasserstoffionen ist

$$H_0 - H_t = mb + n\,c. \tag{15}$$

Gl. (11) geht dann mit $H_0 = na_0$ in

$$p_H = p_{H_0} - \log\left\{\left[1 + P\left(1 - \frac{m}{n}\right)\right] e^{-k_1 t} - P\left(1 - \frac{m}{n}\right) e^{-k_2 t}\right\} \tag{16}$$

über.

In Abb. 9 sind für $n = 2$ verschiedene nach Gl. (16) berechnete pH-Zeit-Kurven sowie die experimentellen Werte für 15,0 °C dargestellt.

Die Kurven sind mit verschiedenen Konstantenverhältnissen und m-Werten berechnet, wobei für die kleinere Konstante, die nach einiger Zeit geschwindigkeitsbestimmend wird und die für die Steigung des geraden Kurventeils verantwortlich ist, der Wert $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ Std^{-1} gewählt wurde.

Man erkennt, daß die berechneten Kurven für $k_1 = 30$ bis $80\ k_2$ und $m = 0{,}15$ bis $0{,}22$ bzw. $k_2 = 30$ bis $80\ k_1$ und $m = 5{,}6$ bis $11{,}9$ mit den experimentellen Werten in Übereinstimmung gebracht werden können. Bei Annahme einer Zweistufenreaktion nach Gl. (14) erscheint es unwahrscheinlich, daß Werte für $m > 2$ für den ersten Reaktionsschritt chemisch sinnvoll sind, selbst dann, wenn man

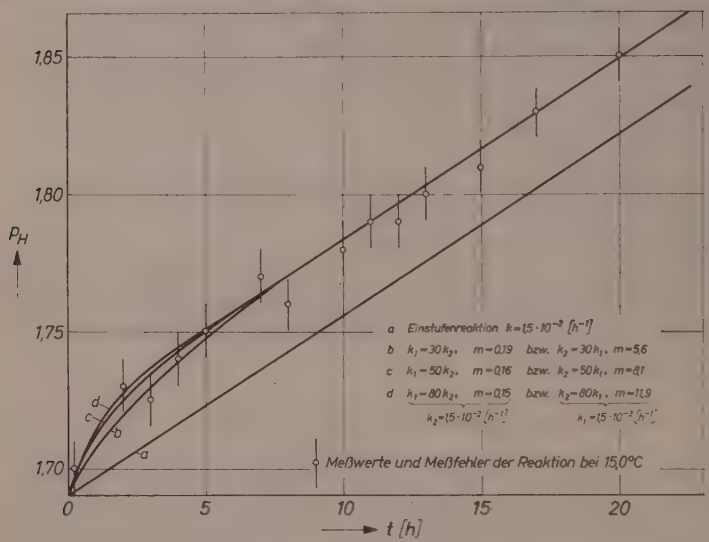


Abb. 9. Nach Gl. (16) berechnete pH-Zeit-Kurven. ($n = 2$, Bezugswert die Reaktion für 15,0 °C)
a) Kurven für $k_2 = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$, $k_1 = 30$ bis $80\ k_2$, m = 0,19 bis 0,15
b) Kurven für $k_1 = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$, $k_2 = 30$ bis $80\ k_1$, m = 5,6 bis 11,9

annimmt, daß die erste Stufe von einer merklichen Protonenassoziation begleitet wird. Da die Übereinstimmung von Rechnung und Experiment jedoch erst für Werte von $m > 5$ erreicht wird, ist es angebracht, den mathematisch möglichen Fall $k_1 < k_2$ auszuschließen. Am wahrscheinlichsten erscheint ein Verhältnis von $k_1 : k_2 = 1 : 30$ bis 50. Für $k_1 = 30\ k_2$ ist dabei $m = 0{,}19$ und für $k_1 = 50\ k_2$ ein Wert von $m = 0{,}16$ zu wählen.

Aus der abgeschätzten Größenordnung von k_1 findet man die Zeit, nach der der erste Schritt praktisch abgelaufen ist, zu $\sim$ 10 Stunden. Vom Ausgangsprodukt liegt dann nur noch etwa 1% vor. Von diesem Zeitpunkt an kann der zweite Reaktionsschritt als allein bestimmend für den Verlauf der pH-t-Kurve

angesehen werden, die dann in eine Gerade übergehen sollte. Man erkennt jedoch, daß die experimentellen Kurven (vgl. Abb. 1) einen schwachen Durchhang aufweisen, der noch einer Deutung bedarf.

Das Reaktionsschema Gl. (14) mit $m = 0{,}16$ bis $0{,}19$ (für $T = 15\,°C$) kann nur so verstanden werden, daß die Zwischenverbindung $\{B\}$ teils in protonierter, teils in nichtprotonierter Form vorliegt. Ein konstanter m-Wert würde bedeuten, daß sich das Verhältnis beider Formen während der gesamten Reaktionszeit nicht ändert. Diese Annahme erscheint nicht gerechtfertigt. Es ist vielmehr zu erwarten, daß es sich bei den beiden Formen des Zwischenkörpers um ein sich augenblicklich einstellendes Säure-Basen-Gleichgewicht

$$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+ \tag{17}$$

handelt.

Das Verhältnis der Konzentrationen der nichtprotonierten Form (b') zur protonierten Form (b'') zur Zeit t ist dann durch das Massenwirkungsgesetz

$$K = \frac{b' \cdot H_t}{b''} \tag{18}$$

bestimmt. Das Schema Gl. (14) ist somit wie folgt abzuändern:

$$A \xrightarrow{k_1} \left\{ H^+ \begin{matrix} B \\ \Updownarrow \\ BH^+ \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \searrow \\ \xrightarrow{k_2'} \\ \xrightarrow{k_2''} \\ \nearrow \end{matrix} C. \tag{19}$$

Für die weitere Diskussion wollen wir als Vereinfachung annehmen, daß $k_2' = k_2'' = k_2$ sei. Dann kann man auch im Falle des Schemas (19) mit dem noch weiter modifizierten Zweistufenmechanismus (14) rechnen. Die aus den Meßdaten berechnete Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2 ist in jedem Fall eine zeitabhängige Überlagerung von k_2' und k_2''. Ist $k_2' \neq k_2''$, so muß sich der durch Überlagerung entstehende k_2-Wert laufend ändern, da das Gleichgewicht (16) sich mit steigendem pH-Wert nach B verschiebt und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante sich damit k_2' nähert. Die pH-t-Kurven müssen dann, je nachdem ob k_2' größer oder kleiner als k_2'' ist, steiler oder flacher werden. Ist $k_2' \sim k_2''$, so bedeutet dies, daß dieser Effekt nicht auftritt und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2 in erster Näherung von der Lage des Säure-Basen-Gleichgewichtes (17) unabhängig ist. Der schwache Durchhang der Kurven kann dann nur von der Dissoziation von BH^+ mit steigendem pH-Wert herrühren, da bei diesem Vorgang Protonen geliefert werden. Bei längeren Reaktionszeiten und höheren pH-Werten, wenn die durch Dissoziation entstehenden Protonen nicht

mehr ins Gewicht fallen, nimmt die Steigung der Kurve wieder zu und nähert sich einem konstanten Wert (Bereich III). Aus dieser konstanten Steigung wurden die k_2-Werte der Tab. 7 bestimmt.

Die Dissoziationskonstante kann näherungsweise aus dem Zahlenwert für m berechnet werden. m gibt den Bruchteil von B an, der protonisiert ist. Aus

$$m = \frac{b''}{b' + b''} \tag{20}$$

erhält man unter Berücksichtigung von Gl. (18)

$$m = \frac{H_t}{K + H_t}\,. \tag{21}$$

m ist somit eine Funktion der jeweiligen Wasserstoffionenkonzentration. Für eine grobe Abschätzung von K kann man m in einem kleineren pH-Bereich als konstant ansehen. m wurde aus dem Anfangsverlauf der pH-t-Kurve für $k_1 \sim 0{,}45 \sim 30\,k_2$ zu $\sim 0{,}19$ abgeschätzt. Mit einem mittleren Wert von $pH \sim 1{,}75$ für diesen Anfangsbereich findet man mit (21) für $K \sim 7{,}7 \cdot 10^{-2}$ einen Wert, der einen Fehler von 30 bis 40% aufweisen dürfte.

Unter Berücksichtigung von Gl. (21) nimmt Gl. (16), wenn man entlogarithmiert, die Form

$$\frac{H_t}{H_0} = \left[1 + P - \frac{P \cdot H_t}{2\,(K + H_t)}\right] e^{-k_1 t} - \left[P - \frac{P \cdot H_t}{2\,(K + H_t)}\right] e^{-k_2 t} \tag{22}$$

an. Löst man nach H_t auf und logarithmiert, so erhält man die Beziehung

$$pH = -\log\left\{-\frac{K}{2} + \frac{H_0}{4}\left[(2 + P)\,e^{-k_1 t} - P\,e^{-k_2 t}\right]\right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}\sqrt{\left[K - \frac{H_0}{2}\left((2+P)\,e^{-k_1 t} - P\,e^{-k_2 t}\right)\right]^2 + 4H_0 K\left[(1+P)\,e^{-k_1 t} - P\,e^{-k_2 t}\right]}\right\}. \tag{23}$$

Da der erste Schritt schnell abläuft, werden nach der Zeit $t_x \sim 10$ Stunden die Glieder mit $e^{-k_1 t}$ vernachlässigbar. Für $t > t_x$ läuft dann praktisch nur noch der zweite Schritt ab und Gl. (23) vereinfacht sich zu

$$pH = -\log\left\{-\frac{K}{2} - \frac{H_0 P}{4}\,e^{-k_2 t}\right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}\sqrt{\left[K + \frac{H_0}{2}\,P\,e^{-k_2 t}\right]^2 - 4H_0 K P\,e^{-k_2 t}}\right\}. \tag{24}$$

Gln. (23) und (24) stellen den experimentell beobachteten Verlauf der pH-Zeit-Kurven gut dar.

In Abb. 10 ist als Beispiel eine so berechnete Kurve für $T = 20{,}0\,°C$ angegeben. Man sieht, daß sie den gleichen Gang wie die experimentelle Kurve in Abb. 1 aufweist. Aus dem geraden Kurventeil kann man auf graphischem Wege für das Intervall 100 bis 150 Stunden eine Konstante $k_2 = 2{,}88 \cdot 10^{-2}$ ermitteln, deren Wert mit dem für die Berechnung eingesetzten Wert von $k_2 = 2{,}91 \cdot 10^{-2}$ gut übereinstimmt.

C. 2. Analyse der Extinktionsmessungen

Die Ergebnisse der Extinktionsmessungen an Lösungen mit zwei verschiedenen Ausgangskonzentrationen an $K[Cr\ ox_2en] \cdot 2H_2O$

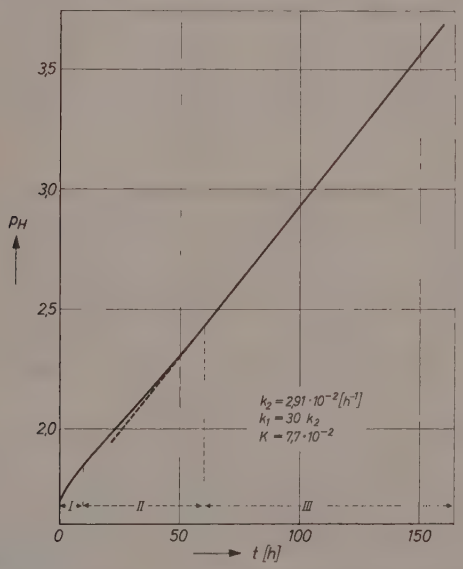


Abb. 10. Nach Gl. (22) bzw. (23) berechnete pH-Zeit-Kurve. (Bezugswert die Reaktion für 20,0 °C)

(vgl. Tab. 6) zeigen, daß Reaktion (1) nach einem Zeitgesetz erster Ordnung abläuft. Aus dem Vergleich der Absorptionsspektren von $[Cr\ ox_2en]^-$, cis- $[Cr\ ox_2(H_2O)_2]^-$ und trans- $[Cr\ ox_2(H_2O)_2]^-$ (Abb. 3) mit den spektralen Änderungen bei der Aquotisierung von $[Cr\ ox_2en]^-$ (Abb. 4) folgt, daß im wesentlichen das cis-Diaquo-Ion als Endprodukt bei Reaktion Gl. (1) entsteht.

Im Falle einer Einstufenreaktion wären drei isosbestische Punkte[12] an den Stellen zu erwarten, an denen sich die Absorptionskurven von $[Cr\ ox_2en]^-$ und

[12] H. L. Schläfer und O. Kling, Angew. Chem. 68 (1956) 667.

cis-$[Cr\ ox_2(H_2O_2]^-$ schneiden. Innerhalb der Meßgenauigkeit gehen zwar alle Kurven bei 572 mμ und 515 mμ durch einen Punkt, bei dem mittleren Überschneidungspunkt (Abb. 5) ist dies jedoch nicht der Fall. Das bedeutet, daß die Gesamtreaktion (1) keine Einstufenreaktion ist. Man erkennt dies auch daran, daß man beim Auftragen von log $(E_t - E_\infty)$ gegen die Reaktionszeit (E_t = Extinktion zur Zeit t, E_∞ = Extinktion nach Ablauf der Reaktion) keine Gerade, sondern durchgebogene Kurven erhält, wie dies für ein Beispiel in Abb. 11 dargestellt ist. Alle Kurven zeigen jedoch bei kleinen Reaktionszeiten einen geraden Verlauf.

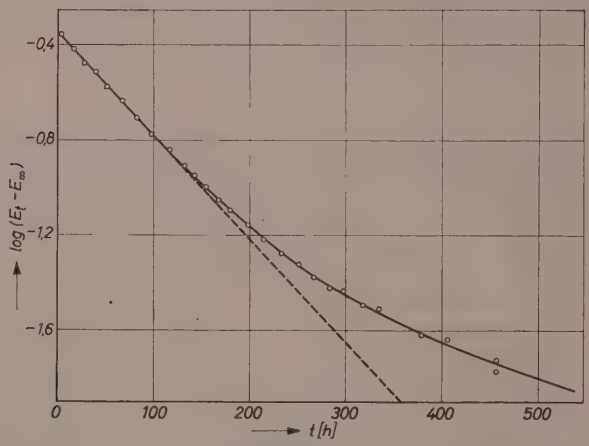


Abb. 11. log $(E_t - E_\infty)$ in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. ($[Cr\ ox_2en]^-$ c = 0,01 m, $NaClO_4/HClO_4$-Standard, pH 1,06, μ = 0,16 Reaktionstemperatur 10,0 °C, Wellenlänge 370 mμ)

Nimmt man an, daß die Reaktion Gl. (1) als Zweistufenreaktion erster Ordnung nach

$$X \xrightarrow{k'} Y \xrightarrow{k''} Z \tag{25}$$

abläuft, so gilt für die Zeitabhängigkeit der Extinktion

$$E_t - E_z = \left[E_x - E_z + \frac{k'}{k''-k'}(E_y - E_z)\right] e^{-k't} - \frac{k'}{k''-k'}(E_y - E_z)\, e^{-k''t}$$

$$= (\alpha + \beta)\, e^{-k't} - \beta\, e^{-k''t}. \tag{26}$$

Bei Auftragung von log $(E_t - E_z)$ gegen t erhält man am Anfang nur dann eine Gerade mit anschließender Abnahme der Steigung, wenn

k' und k'' hinreichend verschieden voneinander sind und die Bedingungen

$$k' > k'': \ |\alpha + \beta| \gg |\beta| \tag{27}$$

oder

$$k'' > k': \ |\alpha + \beta| \ll |\beta| \tag{28}$$

erfüllt sind.

E_x, die Extinktion von $[Cr\,ox_2en]^-$, und E_z, die Extinktion nach Ablauf der Reaktion, sind bekannt ($E_x > E_z$). Eine nähere Untersuchung zeigt, daß Gl. (27) dann erfüllt ist, wenn $E_y \approx E_z$ ist. Bedingung Gl. (28) ist unter den gegebenen Verhältnissen theoretisch nur erfüllbar für $E_y < 0$. Damit ist entschieden, daß im Reaktionsschema Gl. (25) $k' > k''$ sein muß.

Die Kurve für die Reaktionstemperatur 10,0 °C (Abb. 11) kann bis etwa 120 Stunden durch eine Gerade approximiert werden. Dies bedeutet, daß der zweite Reaktionsschritt praktisch erst relativ spät wirksam wird, so daß man für $t <$ 120 Stunden den ersten Schritt gesondert betrachten kann. Den Extinktionskoeffizienten der Zwischenverbindung Y kann man durch Extrapolation aus dem geraden Kurventeil in Abb. 11 bestimmen. k' wird dann unter Verwendung der üblichen Beziehung für eine Einstufenreaktion erster Ordnung berechnet. Vorteilhafter ist es jedoch, die Beziehung

$$k' = \frac{1}{t_1} \ln \frac{E_{t_0} - E_{t_0+t_1}}{E_{t_0+t_1} - E_{t_0+t_2}}; \qquad t_2 = 2t_1 \tag{29}$$

zu verwenden, in die die Extinktion des Zwischenkörpers Y nicht eingeht (t_0 ist eine beliebige Zeit nach Reaktionsbeginn, E_{t_0} die zugehörige Extinktion, $E_{t_0+t_1}$ und $E_{t_0+t_2}$ sind die zu den Zeiten t_1 und t_2 gemessenen Extinktionen, wobei $t_2 = 2t_1$ ist).

Auf diese Weise findet man die in Tab. 8 enthaltenen Werte für k', wobei solche Extinktionswerte verwendet werden, die im linearen Bereich der log $(E_t - E_\infty) - t$-Kurven liegen.

Tabelle 8. *Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die erste Reaktionsstufe* (aus Extinktionsmessungen)

Temp. °C	$k' \cdot 10^2$ (Std^{-1})	$\Delta k'$ %
5,0	0,60 ± 0,02	3,3
10,0	1,08 ± 0,03	2,8
15,0	2,05 ± 0,04	2,3
20,0	3,60 ± 0,08	2,2

Als Fehler ist die mittlere Abweichung vom Mittelwert angegeben.

Aus den Werten der Tab. 8 erhält man als Aktivierungsenergie $E = 19{,}5 \pm 0{,}6$ kcal · mol^{-1}. Die zugehörige Aktionskonstante ist $PZ = (3{,}4 \pm 3{,}0) \cdot 10^9$ sec^{-1} und die Aktivierungsentropie für 20,0 °C $\Delta S^*_{293} = -14{,}9 \pm 1{,}7$ *Cl.*

Man kann nun nach

$$\varepsilon_Y = \frac{E_t - E_\infty e^{-k't}}{(1 - e^{-k't})\, a_0 d} \tag{30}$$

den Extinktionskoeffizienten des Zwischenkörpers berechnen (d = Schichtdicke in Zentimeter). Z. B. erhält man für 370 mμ für $\varepsilon_y = 19{,}0 \pm 0{,}5$. Den gleichen Wert findet man auch durch graphische Extrapolation aus dem geraden Kurventeil der Abb. 11.

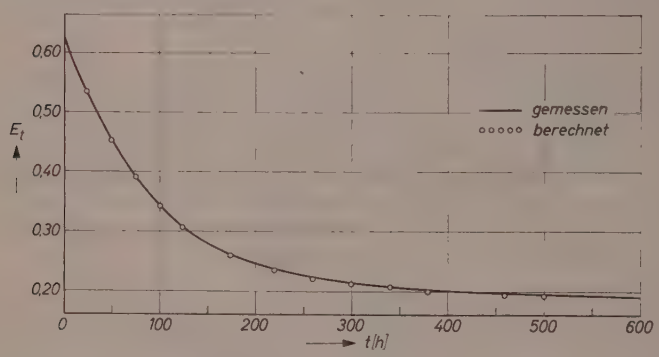


Abb. 12. Extinktion als Funktion der Reaktionszeit. Vergleich zwischen experimenteller und berechneter Kurve. ([*Cr ox*$_2$*en*]$^-$ c = 0,01 m, *NaClO*$_4$/*HClO*$_4$-Standard, *pH* 1,06, $\mu = 0{,}16$, Reaktionstemperatur 10,0 °C, Wellenlänge 370 mμ)

Die Möglichkeit, aus den Extinktionswerten beide Konstanten k' und k'' mit dem Näherungsverfahren der parabolischen Differentiation (vgl.[4]) exakt zu bestimmen, ist im vorliegenden Fall nicht gegeben. Die Extinktionskoeffizienten von Y und Z unterscheiden sich nur wenig (z. B. $\varepsilon_z = 17{,}6$), so daß die relativen Fehler bei diesem Verfahren zu groß werden.

Es ist jedoch möglich, da nunmehr k' und die Ausgangskonzentration a_0 des Stoffes X [*Cr ox*$_2$ *en*]$^-$ sowie die Extinktionskoeffizienten von X, Y und Z bekannt sind, die laufenden Konzentrationen dieser Stoffe mit Gln. (7) bis (9) zu berechnen. Indem man probeweise Werte für k'' annimmt und prüft, ob die damit erhaltenen $E = f(t)$-Kurven sich mit den experimentellen decken, findet man, daß $k'' \sim 30$ bis 50 mal kleiner als k' sein sollte. Abb. 12 zeigt als Beispiel für $T = 10{,}0$ °C die mit $k' = 1{,}08 \cdot 10^{-2}$ und $k'' = 1/30\ k'$ erhaltene Kurve $E = f(t)$, die mit der experimentellen Kurve gut übereinstimmt.

C. 3. Vergleich der Resultate der *pH*- und der Extinktionsmessungen

Vergleicht man die aus den *pH*-Zeit-Kurven abgeleiteten Konstanten k_2 mit den aus den Extinktionsmessungen erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k', so erkennt man, daß in beiden Fällen der gleiche Reaktionsschritt untersucht wurde. Die k'-Werte sind zwar um etwa 25% größer als die k_2-Werte (vgl. Tab. 9), Aktivierungsenergien, Aktionskonstanten *PZ* und Aktivierungsentropien sind jedoch praktisch identisch. Der Schritt $\{B\} \rightarrow C$ in Schema Gl. (14) bzw. (19) ist somit gleich dem Schritt $X \rightarrow Y$ in Schema Gl. (25).

Tabelle 9. *Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus spektrophotometrischen und aus pH-Messungen*

Temp. °C	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in 10^{-2} (Std^{-1})		k'/k_2
	spektroph. k'	*pH* k_2	
5,0	0,60 ± 0,02	0,46 ± 0,02	1 : 0,77
10,0	1,08 ± 0,02	0,89 ± 0,02	1 : 0,82
15,0	2,05 ± 0,04	1,60 ± 0,03	1 : 0,78
20,0	3,60 ± 0,08	2,85 ± 0,09	1 : 0,79

Man kann den Unterschied zwischen k_2 und k' qualitativ verstehen, wenn man das Reaktionsschema (19) betrachtet. k' wurde aus Messungen bei konstantem *pH*-Wert von 1,1 erhalten, während die *pH*-Messungen zur Bestimmung von k_2 im *pH*-Intervall von 1,7 bis 3,0 vorgenommen wurden. Der Unterschied der Konstanten beruht auf einer Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration. Versuche, die Konstanten unter denselben Bedingungen wie bei den *pH*-Messungen im Intervall 1,7 bis 3,0 durch Extinktionsmessungen zu bestimmen, ergaben z. B. für die Reaktionstemperatur 20,0 °C einen Wert von $(3{,}22 \pm 0{,}10) \cdot 10^{-2}$ Std^{-1}, der um 0,89 kleiner ist als der bei *pH* 1,1 gemessene. Allgemein zeigt sich, daß im *pH*-Intervall 1,7 bis 3,0 die Reaktion um ca. 10% langsamer abläuft als bei *pH* 1,1.

Es verbleibt aber nun noch eine weitere Differenz von 10 bis 15% zwischen den unter gleichen Bedingungen ermittelten spektrophotometrischen und potentiometrischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Dieser Unterschied liegt außerhalb der aus den Meßfehlern berechneten Fehlergrenzen der Konstanten.

Es ist zu bedenken, daß für die aus den *pH*-Messungen abgeleiteten Konstanten noch eine weitere Fehlerquelle auftreten kann. Diese Konstanten wurden unter der Voraussetzung berechnet, daß die vorgelegte Säure genau äquivalent der freiwerdenden Menge Äthylendiamin ist. Enthält die Ausgangssubstanz $K\,[Cr\,ox_2en] \cdot 2H_2O$ nur 1% Verunreinigungen, so bedeutet dies, daß am Anfang 1% Säure zuviel vorliegt. Dieser Fehler macht sich zu Beginn der Reaktion bei den *pH*-Messungen noch nicht bemerkbar, wirkt sich dagegen am Ende stark

aus. Bei pH 3,0 sind rund 95% der eingesetzten Verbindung umgesetzt. Statt 5% sind aber jetzt noch 6% der vorgelegten Säure übrig. Der Fehler ist also inzwischen auf 20% angestiegen. Der gemessene pH-Wert ist dann um 0,08 Einheiten zu klein. Die pH-Zeit-Kurve müßte also etwas steiler verlaufen als die gemessene, womit auch die aus der Steigung der Kurve zu ermittelnde Reaktionsgeschwindigkeitskonstante größer ausfiele. Oberhalb von $pH = 3$ fällt der Fehler immer stärker ins Gewicht, so daß schließlich die Kurven vom geraden Verlauf abbiegen und flacher werden (Abb. 1). Die Meßwerte in diesem Bereich werden für die Auswertung unbrauchbar. Der hier erörterte Fehler kann bei allen Versuchen als etwa gleich groß angesehen werden, so daß die Werte der durch pH-Messungen ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten alle annähernd um den gleichen Faktor zu klein sind. Infolgedessen macht sich dieser Fehler bei der Berechnung der Aktivierungsenergie nicht bemerkbar. Man kann somit annehmen, daß die Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die aus den spektrophotometrischen Messungen erhalten werden, den Absolutwerten am nächsten kommen.

D. Reaktionsmechanismus

Aus der Analyse der pH-Messungen wurde das Reaktionsschema (19) abgeleitet. Mit den pH-Messungen wird ein erster schneller Schritt $A \rightarrow \{B\}$ erfaßt, der sich bei den refraktometrischen Messungen (vgl. Abb. 7) in einem schnellen Anstieg der Brechungszahl zu Anfang der Reaktion bemerkbar macht. A ist dabei das $[Cr\,ox_2en]^-$-Ion. Aus der Identität der kinetischen Daten sowie der zeitlichen Übereinstimmung des Reaktionsablaufs ergibt sich, daß der zweite Schritt $\{B\} \rightarrow C$ in (19) dem ersten Schritt $X \rightarrow Y$ des aus den spektrophotometrischen Messungen ermittelten Schemas (25) entspricht. Der Reaktionsschritt $A \rightarrow \{B\}$ kann spektrophotometrisch nicht erfaßt werden. Unter Berücksichtigung des abgeschätzten Wertes für k_1 sowie der Werte für $k_2 = k'$ bedeutet dies, daß $\varepsilon_B \sim 0{,}95 - 0{,}97\ \varepsilon_A$ ist ($\varepsilon_A = \varepsilon_X$).

Die Frage nach dem Reaktionsmechanismus hängt aufs engste mit der Natur des Säure-Basen-Gleichgewichtes im Schema (19) zusammen.

Es erscheint plausibel, den ersten Reaktionsschritt $A \rightarrow \{B\}$ als Lösung der Bindung eines Aminstickstoffs des Äthylendiaminmoleküls mit dem Zentralion und gleichzeitiger Besetzung der freien Koordinationsstelle durch ein H_2O-Molekül zu betrachten. Die nunmehr freie NH_2-Gruppe des Diamins wird bei den vorliegenden pH-Werten mit größter Wahrscheinlichkeit vollständig protoniert sein. Die für das Säure-Basen-Gleichgewicht abgeschätzte Dissoziationskonstante von $\sim 8 \cdot 10^{-2}$ dürfte schwerlich der Dissoziation dieser Aminogruppe zuzuschreiben sein, wenn man bedenkt, daß die erste Dissoziationsstufe von enH_2^{++} einen pK_1-Wert von $\sim 6{,}9$[13] besitzt. Es erscheint

[13] A. Gero, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 5159.

wahrscheinlicher, anzunehmen, daß der aus $m \sim 0{,}19$ abgeschätzte pK-Wert von $\sim 1{,}1$ durch die Dissoziationskonstante des koordinierten Wassermoleküls maßgebend bestimmt wird.

$$\left\{\begin{array}{c} \left[ox_2\, Cr \begin{array}{l} \diagup NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_3^{(+)} \\ \diagdown OH_2 \end{array} \right]^{\circ} B'' \\ \Downarrow (H^+) \\ \left[ox_2\, Cr \begin{array}{l} \diagup NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_3^{(+)} \\ \diagdown OH^{(-)} \end{array} \right]^{-} B' \end{array}\right\} \tag{31}$$

In (31) ist B' ein betainartiger Zwischenkörper. Aus dem abgeschätzten m-Wert folgt, daß das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite von B' liegen müßte ($\sim 80\%$). Es ist nicht auszuschließen, daß sich das protonierte Amin unter Ringschluß wieder an die OH-Gruppe anlagert. Dies könnte die sehr ähnlichen Extinktionskoeffizienten ε_A und ε_B verständlich machen.

pK-Werte für die Hydrolyse von Aquo-Chrom-Amminen $[Cr\, am_x\, (H_2O)_{6-x}]$ (am = Ammin) liegen bei $pK_1 \sim 4$ bis 5[14]. Das spricht zumindest dafür, daß das H_2O-Molekül eher für das Säure-Basengleichgewicht zuständig ist als die protonierte NH_2-Gruppe. Allerdings liegen die pK-Werte noch höher als der aus den experimentellen Daten abgeschätzte Wert von $\sim 1{,}1$.

Eine andere Deutung wäre, daß das Säure-Basen-Gleichgewicht mit einer partiellen Protonierung der Oxalatoliganden zusammenhängt. Die erste Dissoziationskonstante von Oxalsäure besitzt den Wert $5{,}9 \cdot 10^{-2}$ [15].

Spektrophotometrisch findet man außer $X \rightarrow Y$ noch einen zweiten sehr langsamen Schritt $Y \rightarrow Z$, der mit keinem meßbaren Verbrauch an Protonen verknüpft ist, also durch pH-Messungen nicht erfaßt werden kann. Bei diesem Schritt muß es sich um eine Reaktion des Diaquo-Ions handeln. Die Untersuchungen über die Änderung des Spektrums von cis-$[Cr\, ox_2\, (H_2O)_2]^-$ in Abhängigkeit vom pH-Wert (Abb. 6) zeigen, daß bei $pH < 2$ die Extinktion sehr langsam absinkt, um sich nach längerer Zeit einem Grenzwert anzunähern. Das resultierende Endspektrum liegt um so näher am Spektrum des trans-Diaquo-Komplexes, je niedriger der pH-Wert ist. Für pH-Werte > 2 ändert sich das cis-Diaquo-Spektrum auch in sehr langen Zeiten nicht.

Das für $pH \sim 1$ nach Ablauf der Aquotisierung von $[Cr\, ox_2 en]^-$ gemessene Spektrum ist mit dem Spektrum identisch, das man erhält, wenn man eine

---

[14] Vgl. J. Bjerrum, G. Schwarzenbach and L. G. Sillén, "Stability Constants", The Chemical Society, London 1958.

[15] Vgl. z. B. D'Ans Lax, Taschenbuch für Physiker u. Chemiker, 2. Aufl. 1949, S. 844.

gleichmolare Lösung von cis-$[Cr\ ox_2\ (H_2O_2]^-$ bei $pH \sim 1$ längere Zeit stehen läßt. Die für die Verbindung Y aus den spektrophotometrischen Messungen durch Extrapolation bzw. rechnerisch erhaltenen Extinktionskoeffizienten sind mit den Extinktionskoeffizienten identisch, die man findet, wenn man reines cis-$[Cr\ ox_2\ (H_2O)_2]^-$ in Standard-Lösungsmittel von $pH \sim 2{,}0$ bis $3{,}0$ löst. Damit ist gezeigt, daß die Verbindung Y das Ion cis-$[Cr\ ox_2\ (H_2O)_2]^-$ ist.

Von diesem Komplexion aus stellt sich dann in einer langsamen Reaktion $Y \rightarrow Z$ das für den jeweiligen pH-Wert charakteristische Gleichgewicht ein,

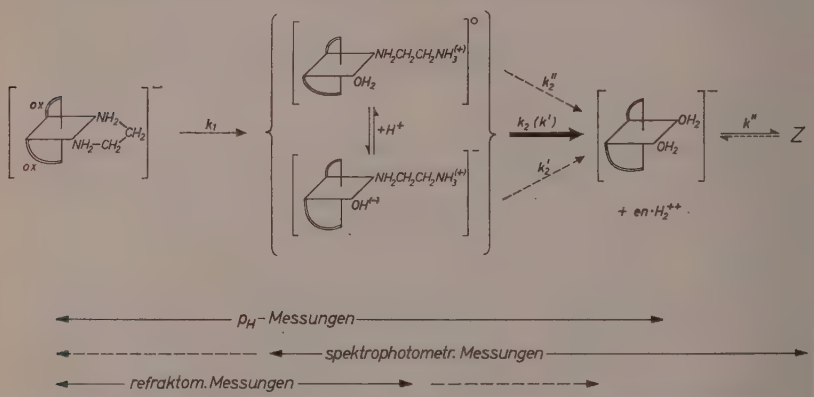


Abb. 13. Reaktionsschema für die Aquotisierung von $[Cr\ ox_2en]^-$ in $NaClO_4/HClO_4$, pH-Bereich $\sim$ 1 bis 2

dessen Lage die Endextinktion bedingt. Welche Ionentypen ausgehend vom cis-$[Cr\ ox_2\ (H_2O)_2]^-$ in saurer Lösung ($pH < 2$) in dem sich schließlich einstellenden Gleichgewicht vorhanden sind, läßt sich zur Zeit noch nicht sagen.

In Abb. 13 ist ein Reaktionsschema angegeben, das den experimentellen Befunden gerecht wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der chemischen Industrie (Fonds der Chemie) danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 337–344 (1960)

The Role of Peroxides in the Combustion of Hydrocarbons: Effect of di-*t*-Butyl Peroxyde on the Different Pre-Flame Stages of Methylcyclohexane and Benzene

By

K. C. Salooja

"Shell" Research Ltd., Thornton Research Centre, P. O. Box 1, Chester

With 2 figures

(Received December 12, 1959)

Summary

It has been shown that while di-*t*-butyl peroxide (i) lowers reaction temperature, (ii) induces cool flame formation, and (iii) lowers ignition temperature in accordance with the observations of earlier investigators, it also (iv) inhibits reactions in the zone of maximum cool flame activity and (v) enhances reactions in the zone of negative temperature coefficient. The observed inhibition lends support to the theory of Frank-Kamenetzki and Walsh regarding the phenomenon of periodicity of cool flames. The significance of the observations has been discussed in relation to the mechanism of the combustion process.

It is now generally recognised that peroxides constitute an important class of intermediates in combustion processes, and the knowledge of their precise role is an essential pre-requisite for a better understanding of the mechanism of combustion. A direct approach to the study of the role of peroxides has not been particularly successful owing to the difficulties experienced in identifying and estimating peroxides in the combustion products. This has led many investigators to interpret the role of peroxides by observing the effects of their addition to hydrocarbon-air or oxygen mixtures.

Thus, Harris and Egerton[1] observed that both ethyl hydroperoxide and propyl hydroperoxide markedly reduce the induction period of the slow oxidation of propane. Similar observations with

[1] E. J. Harris and A. C. Egerton, Nature [London] 142 (1938) 830.

regard to the reduction of the induction period have been reported by NEUMANN et al.[2,3] with respect to the effect of dimethylperoxide and diethylperoxide on *n*-butane, by CHAMBERLAIN and WALSH[4] with respect to the effect of di-*t*-butyl peroxide on diisopropyl ether, and recently by BOSE[5] on the effect of di-*t*-butyl peroxide on isobutane. HARRIS and EGERTON and BOSE have shown that the addition of peroxide, while lowering the induction period, does not affect the subsequent reaction rate; however, BLATT, GERBER and NEUMANN[2] found that it also induced cool flame formation. Apart from the effects on slow combustion, NEUMANN and TUTAKIN[3] have shown that the addition of peroxides also lowers the ignition temperature of *n*-butane. A similar observation with regard to the lowering of ignition temperature (of dodecane by di-*t*-butyl peroxide) has also been reported by FRANK and BLACKHAM[6].

Although the above-mentioned investigators have indicated the importance of peroxides in the combustion processes, none of them has examined the effect of any peroxide systematically on all the pre-flame stages of a given hydrocarbon; for instance, no information has been obtained on the effect of peroxides on the zone of negative temperature coefficient.

In order to get a clearer picture of how peroxides affect all the pre-flame stages of hydrocarbons, we have investigated the effect of di-*t*-butyl peroxide (the oxidation and degradation reactions of which are perhaps the best understood of all peroxides) on methylcyclohexane and benzene. Methylcyclohexane was selected as a base fuel since this hydrocarbon prominently displays all the pre-flame stages, namely, cool flame region, negative temperature coefficient region and the region of positive temperature coefficient preceding ignition[7]. The use of benzene was considered of interest since it is one of the most resistant hydrocarbons known[7], and it contrasts with

---

[2] E. I. BLATT, M. I. GERBER and M. B. NEUMANN, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) **9** (1939) 732.

[3] M. B. NEUMANN and P. N. TUTAKIN, Bull. Acad. Sci. USSR, Cl. sci. math. nat. Ser. chim. (1938) 329.

[4] G. H. N. CHAMBERLAIN und A. D. WALSH, Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides **4** (1949) 301.

[5] A. N. BOSE, Trans. Faraday Soc. **55** (1959) 778.

[6] C. E. FRANK and A. U. BLACKHAM, Ind. Engng. Chem. **44** (1952) 862.

[7] K. C. SALOOJA, "Studies of combustion processes leading to ignition in hydrocarbons", Combustion and Flame, (under publication).

methylcyclohexane in not having any cool flame or negative temperature coefficient region.

The experiments were carried out in a silica vessel under 'flow' conditions similar to those described previously[7]. There was only one difference in the experimental set-up; the hydrocarbon, by itself or in the presence of the peroxide, was injected into the reaction chamber inlet tube just outside the furnace instead of introducing it into the heated fuel-air mixing section where the peroxide would have decomposed and/or reacted. Under the modified arrangements the fuel

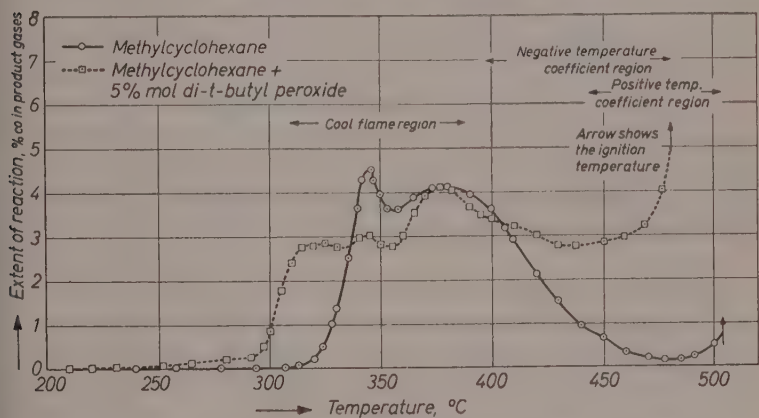


Fig. 1. Effect of di-*t*-butyl peroxide on the pre-flame reactions of methylcyclohexane

and air seemed to have got resaonably well mixed before reaching the reaction chamber held in the middle (hottest part) of the furnace since the results on pure hydrocarbons by the two procedures were close to each other. In the present studies the fuel flow was maintained to give a twice stoicheiometric mixture with air flowing in at a constant rate of 20 cc/sec. at room temperature. The effect of di-*t*-butyl peroxide was examined in a concentration of 5% molar in the hydrocarbon. The extent of reaction at different temperatures was followed in terms of oxygen consumed and the oxides of carbon formed. The results (Fig. 1 and 2) are, however, presented only in terms of carbon monoxide formed, since the general pattern of results in terms of oxygen consumed or in terms of carbon dioxide formed was similar to that in terms of carbon monoxide formed.

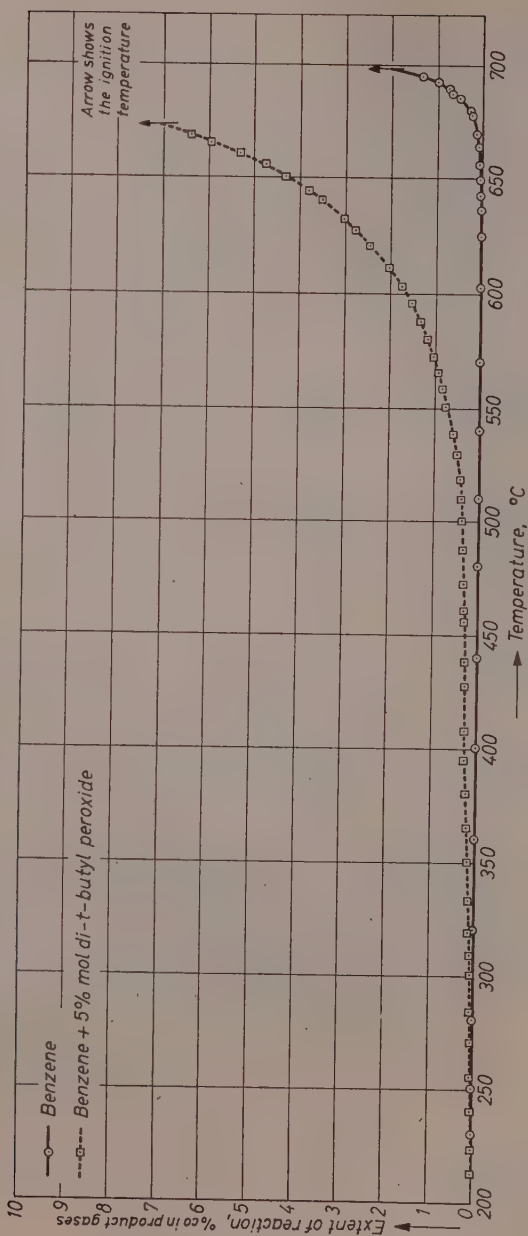


Fig. 2. Effect of di-*t*-butyl peroxide on the pre-flame reactions of benzene

The results clearly show that the addition of the peroxide lowers the temperature at which the oxidation process commences. This would correspond to the observations of the earlier investigators that peroxides lower the induction period of slow oxidation. The presence of the peroxide causes the reactions to commence at about the same temperature (ca. 240 °C) in both methylcyclohexane and benzene. Since benzene on its own is extremely resistant to oxidation at such low temperatures, it could be assumed that the amount of reaction in the presence of the peroxide is due mainly to the oxidative degradation of the peroxide itself. In comparison with the effect on benzene, it can then be seen that the peroxide markedly induces the oxidation of methylcyclohexane and brings about the onset of cool flame processes at an earlier stage. This corresponds to the observation of NEUMANN et al. that the peroxide, while reducing the induction period, induces the cool flame processes. Furthermore, as observed by NEUMANN and TUTAKIN and also FRANK and BLACKHAM, di-*t*-butyl peroxide also lowers the ignition temperatures of both methylcyclohexane and benzene.

The observations of HARRIS and EGERTON and BOSE that the peroxides, while lowering the induction period, have no effect on the subsequent rate of reaction contrasts with the observations of NEUMANN et al. who showed, in agreement with the present results, that peroxides induce cool flame reactions. It is of interest to speculate about the reason for the observation of HARRIS and EGERTON and BOSE. Since it is generally known that the rate of change of pressure in static systems follows a similar pattern to that of the rate of formation of the oxides of carbon[8,9,10], a possible explanation for their observation can be advanced from the present results by assuming that at least in the earliest stage of oxidation the behaviour of the hydrocarbon/oxygen mixtures used by these investigators was similar to that of methylcyclohexane/air mixture in the present studies. The similar slope of the rapidly rising part of the extent of reaction curve in the early stages of the reaction of the clear and the doped

---

[8] M. B. NEUMANN and B. V. AIVAZOV, Nature [London] **135** (1935) 655; Acta physicochim USSR **4** (1936) 575; ibid. **6** (1937) 279.

[9] W. A. BONE and S. G. HILL, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **129** (1930) 434.

[10] A. EGERTON, G. J. MINKOFF and K. C. SALOOJA, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **235** (1956) 158.

methylcyclohexane/air mixtures suggests that the assessment of the effect of peroxide by simply measuring the value of the maximum rate of reaction would lead to the conclusion arrived at by HARRIS and EGERTON, and BOSE. An overall examination of the results at all the pre-flame stages, however, clearly indicates that such a means of assessment of the effect of peroxide can give an erroneous impression. For instance, although the peroxide induces the cool flame reactions, it causes some inhibition rather than enhancement of the reactions at a later stage where methylcyclohexane on its own is capable of undergoing vigorous cool flame reactions. The peroxide again causes an enhancement of the reactions in the subsequent pre-flame stages, however, its effectiveness in this respect is different at different stages.

The lack of enhancement (and even some inhibition) of the reactions in the main cool flame region, though it may seem surprising in contrast to the effect of the peroxide in the earlier and the later pre-flame stages, accounts for the interesting phenomenon of periodicity of cool flames observed under static conditions. FRANK-KAMENETZKI[11] and WALSH[12] have suggested that the periodic disappearance of the cool flame is due to the destruction of peroxides by some other species formed during the course of the cool flame process. The observed effect of the addition of the peroxide in the zone of maximum cool flame activity lends strong support to this theory of FRANK-KAMENETZKI and WALSH. That the peroxide itself does not behave in any unusual manner in the temperature region of the cool flames is clear from the results in Fig. 2.

The very marked influence of the peroxide on the negative temperature coefficient region throws some light on this poorly understood pre-flame region. Although it is not yet established how the rate and extent of reaction fall with temperature, the decrease in the chain propagating species (either due to a decrease in the rate of formation and/or an increase in the rate of destruction) that must result in the occurrence of the negative temperature coefficient region is apparently offset by the supply of free radicals by the peroxide. Obviously, in contrast to the preceding region, there cannot be so much interaction of the chain propagating species generated from the peroxide molecule with those formed during the oxidative degradation of the hydro-

[11] D. A. FRANK-KAMENETZKI, J. Russ. Physic. Chim. **14** (1940) 30; FRANK-KAMENETZKI and HERWART, Bull. Acad. Sci. USSR, Cl. Sci. Chim. (1942) 210.

[12] A. D. WALSH, Trans. Faraday Soc. **43** (1947) 305.

carbon, and now the peroxide can again enhance the extent of reactions as in the early stages.

The enhancement of the oxidation process brought about by the peroxide, as has been suggested by various investigators, can be regarded as primarily due to the generation of free radicals by the relatively easy breakdown of the peroxide molecule:

$$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \rightarrow 2\,(CH_3)_3CO'$$

$$(CH_3)_3CO' \rightarrow CH_3COCH_3 + CH_3'.$$

The free radicals generated above and also those formed by the oxidative degradation of the above and the subsequent products would undergo reaction with the hydrocarbon molecule and lead to its rapid oxidation.

The mechanism of the inhibition brought about by the peroxide in the cool flame region is indeed intriguing. WALSH, who elaborated the views of FRANK-KAMENETZKI, suggested that the inhibition is due to the interaction of peroxides with formaldehyde. In support of this WALSH and CHAMBERLAIN[13] showed that the addition of formaldehyde causes inhibition of the cool flame processes of diethyl ether and diisopropyl ether. However, BOSE has found that the addition of formaldehyde has no effect on either the inducation period or the rate of reaction of isobutane. BARDWELL[14] doubts if formaldehyde is indeed responsible for rendering peroxides inoperative since in the oxidation of *n*-butane as well as butanone, while the concentration of peroxide falls sharply on the passage of a cool flame, there is no such drop in the concentration of formaldehyde or that of the total aldehyde. GAYDON[15], too, has criticised the suggestion of WALSH that formaldehyde renders peroxides inoperative by forming a complex with them since (i) such reaction has a low probability of occurrence in gas phase, and (ii) the addition complex is likely to have a weaker -0-0- bond than that in the original peroxide.

---

[13] G. H. N. CHAMBERLAIN and A. D. WALSH, Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena, p. 368, 375, Baltimore, The Williams & Wilkins Co., 1949.

[14] J. BARDWELL, Fifth Symposium (International) on Combustion, p. 529, New York, Reinhold Publishing Corpn., 1955; J. BARDWELL and C. HINSHELWOOD, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A. **205** (1951) 375.

[15] A. G. GAYDON, "The Spectroscopy of Flames", p. 181, London, Chapman and Hall Ltd., 1957.

It is not improbable that the inhibition of the reactions, brought about by the peroxide, is due to the conversion of *t*-butoxy and methyl radicals into stable products such as *t*-butanol, methane and methanol, and that this process involves a concomitant decrease in the number of chain propagating species generated from the fuel. That *t*-butanol, methane and methanol are indeed resistant to oxidation in the cool flame region under the present experimental conditions has been checked, and so also the fact that their addition, and that of acetone, to methylcyclohexane has practically no influence on the reaction till the temperature is well beyond that of the cool flame stage.

The author wishes to thank the Directors of "Shell" Research Ltd., for permission to publish this work.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 345–358 (1960)

Die elektrische Leitfähigkeit des *NiO*-Katalysators während der Oxydation von *CO* zu CO_2

Von

A. Bielański, J. Dereń, J. Haber und J. Słoczyński

Institut für anorganische Chemie
Akademie für Berg- und Hüttenwesen, Kraków, Polen
und
Abteilung für physikalische Chemie der Oberflächenerscheinungen
Institut für physikalische Chemie der Polnischen Akademie
der Wissenschaften, Kraków, Polen

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 27. 10. 59)

Die Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit des *p*-halbleitenden *NiO*-Katalysators während der katalytischen *CO*-Oxydation bei 150 bis 300 °C wurden untersucht. Gleichzeitig wurde die Kinetik dieser Reaktion verfolgt. Die feststellbaren Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit des Katalysators sowie auch die Aktivierungsenergie des Prozesses hingen von der Zusammensetzung der reagierenden CO/O_2-Mischung ab. Bei Sauerstoffüberschuß verläuft die Reaktion nach folgendem Schema:

$$CO\,(\text{gas}) + \tfrac{1}{2}\,O_2\,(\text{ads}) = CO_2\,(\text{gas}).$$

Im Falle von Gemischen, welche einen Unterschuß an Sauerstoff enthielten, fand eine stufenweise verlaufende Desorption des Sauerstoffs und Adsorption von *CO* statt. Die Kinetik der Oxydation läßt sich mit der Gleichung von Roginsky-Zeldowitsch ausdrücken.

Der elektronische Mechanismus der an der Oberfläche von halbleitenden Katalysatoren verlaufenden Oxydation von *CO* zu CO_2 bildete in den letzten Jahren den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Die grundlegende Arbeit von Wagner und Hauffe[1] wurde aber noch im Jahre 1938 veröffentlicht. Die Bristoler Schule

[1] C. Wagner und K. Hauffe, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44 (1938) 172.

(Garner, Gray, Stone und ihre Mitarbeiter[2]) befaßte sich später mit den Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit hauptsächlich von NiO und Cu_2O während der Adsorption von Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd und unter anderen auch während der katalytischen Reaktion. Parravano[3], Schwab und Block[4], Roginsky und Keyer[5] untersuchten den Einfluß der ins Nickeloxyd eingeführten leitfähigkeitsändernden Zusätze auf seine katalytische Aktivität.

Unsere früheren Untersuchungen der während der Dehydrierung von aliphatischen Alkoholen auftretenden Leitfähigkeitsänderungen haben auf die Möglichkeit hingewiesen, aus solchen Messungen auf den Mechanismus der katalytischen Reaktion zu schließen[6]. In der vorliegenden Arbeit sind ähnliche Untersuchungen während der Oxydation von CO zu CO_2 an einem Nickeloxydkatalysator durchgeführt worden. Wir haben dabei beschlossen, dem Einfluß der Zusammensetzung der reagierenden Gasmischung größere Aufmerksamkeit zu schenken als es unsere Vorgänger tun konnten, da sie die Leitfähigkeit während der Reaktion nur gelegentlich, sozusagen am Rande ihrer Adsorptionsuntersuchungen, gemessen haben.

Experimenteller Teil

1. Apparatur und Messungen

Unsere Untersuchungen wurden im Temperaturbereich 200 bis 350 °C mit Hilfe einer quasi-statischen Apparatur durchgeführt, welche derjenigen von Schwab und Block[4] ähnlich war. Der Verlauf der Reaktion wurde auf Grund der gemessenen Druckänderung verfolgt. Der Katalysator wurde in die Reaktionskammer in Form von zylindrischen Pastillen eingeführt. Eine von diesen Pastillen befand sich zwischen zwei Platinelektroden, wodurch die Möglichkeit geschaffen wurde, die während der Reaktion auftretenden Leitfähig-

---

[2] F. S. Stone, Chemisorption, London 1957, S. 205; T. J. Gray, P. W. Darby, J. physic. Chem. **60** (1956) 201, 209.

[3] G. Parravano, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 1448, 1452.

[4] G.-M. Schwab und J. Block, Z. physik. Chem. Neue Folge **1** (1954) 42; J. Chim. physique **51** (1954) 664; J. Block und H. Chon, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 912.

[5] S. Z. Roginsky und N. L. Keyer, Ber. Acad. Wiss. UdSSR, Ser. phys. **21** (1957) 183.

[6] A. Bielański, J. Dereń und J. Haber, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim. **7** (1959) 345.

keitsänderungen zu messen. Diese Messungen wurden mit Hilfe einer WHEATSTONE-Brücke mit Kathodenoszillograph als Nullpunktinstrument durchgeführt (Wechselstrom 1000 Hz, Spannung 10 V).

2. Ausgangsmaterialien

Der verwendete Katalysator wurde durch Erhitzung von chemisch reinem Nickelkarbonat bei 600 °C in Luftatmosphäre hergestellt. Die nach der Methode von LE BLANC und SACHSE iodometrisch bestimmte Zusammensetzung des Präparates entsprach $NiO_{1{\cdot}002}$. Die Abhängigkeit zwischen dem Logarithmus der in Luftatmosphäre gemessenen Leitfähigkeit und dem reziproken Wert der absoluten Temperatur war linear. Die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit, berechnet nach der Gleichung $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right)$, betrug etwa 0,6 eV.

3. Untersuchungsergebnisse und ihre Auswertung

a) Die in der Atmosphäre einzelner Reaktanten gemessenen Leitfähigkeitsänderungen

Vor der Durchführung der eigentlichen Messungen wurde zuerst der Einfluß einzelner Reaktanten auf die elektrische Leitfähigkeit des Katalysators untersucht. Der Untersuchungskörper wurde in eine geschlossene Reaktionskammer eingeführt, welche bei 300 °C bis zum Druck 10^{-2} mm Hg evakuiert wurde. Mit steigendem Sauerstoffdruck nahm auch der Leitfähigkeitswert ein wenig zu; er war dem $p_{O_2}^{1/14}$-Wert proportional. Die Tatsache, daß der Sauerstoffdruck einen so schwachen Einfluß auf die Leitfähigkeit unseres Untersuchungskörpers ausübte, konnte dadurch verursacht sein, daß unter den beschriebenen Bedingungen die Adsorptionskräfte so stark sind, daß trotz Erniedrigung des Sauerstoffdruckes bis auf 10^{-2} mm Hg keine Desorption stattfindet. Folgender Versuch wies darauf hin, daß wir hier mit einer solchen Möglichkeit zu tun haben: derselbe Untersuchungskörper wurde auf 600 °C erhitzt und dann unter niedrigem Druck auf 300 °C abgekühlt. Die vorigen Messungen der Leitfähigkeitsänderungen bei stufenweise ansteigendem Sauerstoffdruck wurden jetzt wiederholt.

---

[7] M. LE BLANC und H. SACHSE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **32** (1926) 58.

Es wurde festgestellt, daß die Leitfähigkeit jetzt dem $p_{O_2}^{1/2}$-Wert proportional zunahm. Den dabei adsorbierten Sauerstoff zu desorbieren ist sehr schwer; bei sinkendem Sauerstoffdruck bei 300 °C ist nämlich die Abnahme des Leitfähigkeitswertes wieder ganz gering.

Einführung von *CO* in die Reaktionskammer bei 200 bis 350 °C hatte eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit des Katalysators

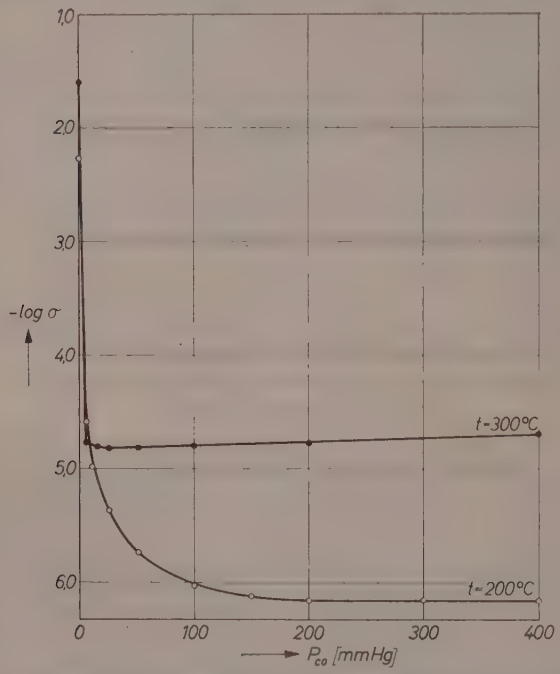


Abb. 1. Die elektrische Leitfähigkeit des *NiO*-Katalysators als Funktion des *CO*-Druckes

zur Folge. Das graphische Bild der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Katalysators von dem *CO*-Druck (Abb. 1) weist darauf hin, daß z. B. bei 200 °C vollständige Sättigung der Oberfläche durch adsorbierte *CO*-Moleküle unterm Druck 150 mm Hg erreicht wird. Bei 300 °C sinkt dieser Wert unter 5 mm Hg.

Wie festgestellt, übt Kohlendioxyd unter unseren Bedingungen keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit des Katalysators aus.

b) Die im Laufe der Oxydation von Kohlenoxyd gemessene elektrische Leitfähigkeit

Die Untersuchungen wurden stets unter Verwendung von frischen, entsprechend standardisierten Pastillen ausgeführt. Die Standardisierung des Katalysators beruhte darauf, daß er bei der Temperatur

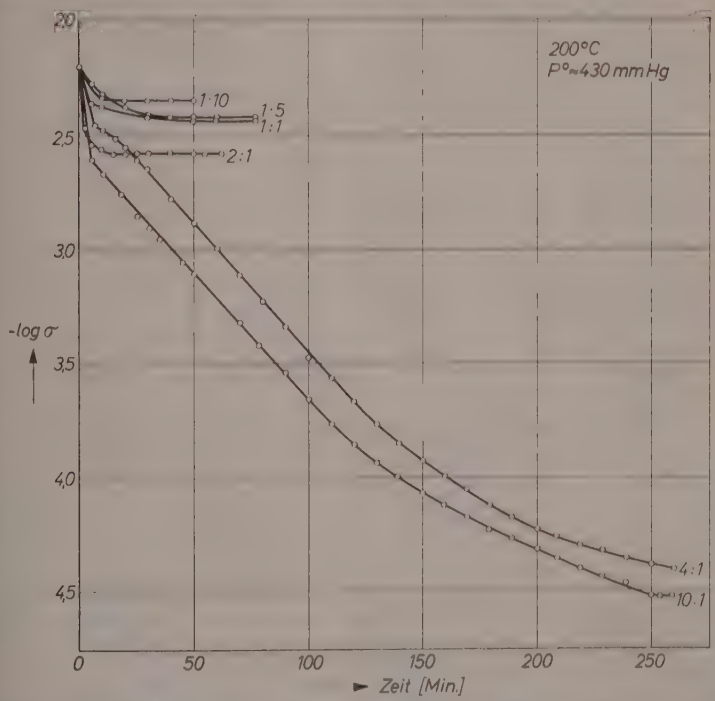


Abb. 2. Die Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit im Laufe der *CO*-Oxydation in CO/O_2-Mischungen von verschiedener Zusammensetzung. Temperatur der Reaktion 200° C. *NiO*-Katalysator in Sauerstoff standardisiert

der Reaktion in reiner Sauerstoff- — oder reiner *CO*-Atmosphäre — solange erhitzt wurde, bis seine Leitfähigkeit einen konstanten Wert erreichte. Nach der Einführung der entsprechenden Menge des zweiten Reaktanten wurden die Leitfähigkeitsänderungen gemessen. Der Partialdruck des Reaktanten in der Atmosphäre, in welcher die Standardisierung erfolgte, war also jedesmal am Anfang der Reaktion derselbe wie während der Standardisierung.

Der Verlauf der Leitfähigkeitsänderungen im Falle eines in Sauerstoffatmosphäre standardisierten Katalysators nach der Einführung von CO in die Reaktionskammer ist auf den Abb. 2 und 3 für verschiedene Molverhältnisse von CO zu O_2 und für Temperaturen 200

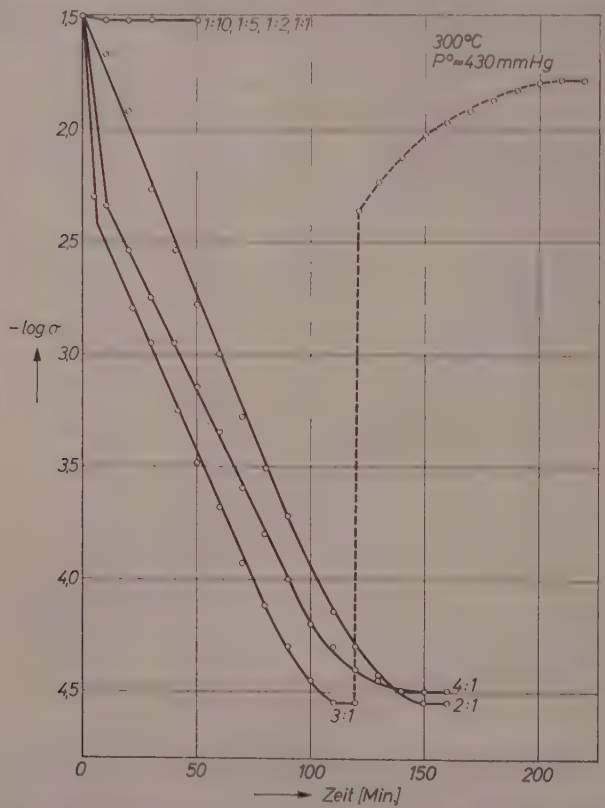


Abb. 3. Die Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit im Laufe der CO-Oxydation in CO/O_2-Mischungen von verschiedener Zusammensetzung. Temperatur der Reaktion 300°C. NiO-Katalysator in Sauerstoff standardisiert. Die punktierte Linie stellt die Desorption nach dem Ablauf der Reaktion dar

und 300° dargestellt. Der Anfangsdruck in der Gasmischung war in allen Fällen derselbe und betrug 430 mm Hg. Die auf den Abbildungen dargestellten Kurven lassen sich in zwei deutlich abgegrenzte Gruppen einteilen: Kurven, die den Mischungen entsprechen, welche einen

Überschuß an Sauerstoff, und Kurven, die den Mischungen entsprechen, welche einen Überschuß an CO im Vergleich mit der stöchiometrischen Zusammensetzung $CO : O_2 = 2 : 1$ enthalten. Die Mischungen von stöchiometrischer Zusammensetzung ergeben bei 200 bis 300 °C Kurven, welche der ersten Gruppe angehören, bei Temperaturen oberhalb 300° gehören die erhaltenen Kurven der zweiten Gruppe an.

Die der ersten Gruppe angehörenden Kurven sind dadurch gekennzeichnet, daß die ihnen entsprechenden Leitfähigkeitsänderungen verhältnismäßig klein sind. Die Leitfähigkeit erreicht dabei ihren konstanten Wert sehr schnell, so daß der überwiegende Teil der Reaktion — wie es aus dem Vergleich der Abb. 2 mit den auf der Abb. 4 dargestellten kinetischen Kurven ersichtlich ist — bei konstanter Leitfähigkeit des Katalysators verläuft, also bei ungeänderter Bedeckung der Oberfläche mit chemisorbierten Molekülen. Wie auf Grund der Abb. 3 zu schließen ist, tritt bei 300° im Falle von Mischungen, die einen Überschuß an Sauerstoff enthalten, praktisch keine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit auf, was darauf hinweist, daß der während der Standardisierung im Sauerstoff erreichte Zustand der Oberfläche des Katalysators während der Reaktion unverändert bleibt. Es muß also angenommen werden, daß die Oberfläche noch immer mit dem adsorbierten Sauerstoff gesättigt ist. Unter diesen Grenzbedingungen ist nur folgende Reaktion möglich:

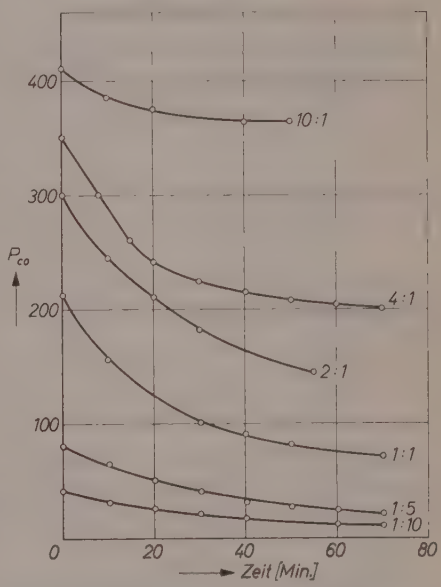


Abb. 4. Die Veränderungen des CO-Partialdruckes im Laufe der CO-Oxydation in CO/O_2-Mischungen von verschiedener Zusammensetzung. Temperatur der Reaktion 200°. Katalysator in Sauerstoff standardisiert

$$O\,(\text{ads}) + CO\,(\text{gas}) = CO_2\,(\text{gas}). \qquad (1\text{a})$$

Wenn wir annehmen, daß der Sauerstoff in Form von Ionen O^- oder O^{-2} adsorbiert wird, so können wir diese Reaktion folgendermaßen umschreiben:

$$O^- \text{ (ads)} + CO \text{ (gas)} + \oplus = CO_2 \text{ (gas)} \tag{1b}$$

oder

$$O^{-2} \text{ (ads)} + CO \text{ (gas)} + 2 \oplus = CO_2 \text{ (gas)}. \tag{1c}$$

Nach dem Ablauf dieser Reaktion findet eine schnelle Adsorption des Sauerstoffs statt:

$$\tfrac{1}{2} O_2 \text{ (gas)} = O \text{ (ads)} \tag{2a}$$

oder

$$O \text{ (ads)} = O^- \text{ (ads)} + \oplus \tag{2b}$$

und eventuell

$$O^- \text{ (ads)} = O^{-2} \text{ (ads)} + \oplus. \tag{2c}$$

Die Reaktion Gl. (1) kann entweder nach dem Rideal-Mechanismus oder nach dem folgenden Reaktionsschema verlaufen:

$$CO \text{ (gas)} + \oplus = CO^+ \text{ (ads)} \tag{3a}$$

$$CO^+ \text{ (ads)} + O^- \text{ (ads)} = CO_2 \text{ (ads)}. \tag{3b}$$

Diese letzte Reaktion muß jedoch so schnell sein, daß die Zahl der adsorbierten CO-Moleküle in jedem Moment sehr klein ist und praktisch keinen Einfluß auf die Oberflächenelektronengleichgewichte ausübt.

Diese letzte Auffassung stimmt mit den von Schwab und Block[4] früher gezogenen Schlußfolgerungen völlig überein und steht im Einklang mit den Ergebnissen ihrer Untersuchungen, welche zum Zweck hatten, den Einfluß der Zusätze im Nickeloxyd auf seine katalytische Aktivität im Falle von Mischungen mit stöchiometrisch überschüssigem Sauerstoff zu erforschen.

Jetzt wollen wir zur zweiten Kurvengruppe übergehen. Zu dieser Gruppe gehören Kurven, welche auch im Falle von im Sauerstoff standardisierten Untersuchungskörpern erhalten werden. In Mischungen, welche einen Überschuß an CO enthalten, nimmt die Leitfähigkeit stark ab. Der Gleichgewichtswert der Leitfähigkeit wird erst nach dem Ablauf der Reaktion erreicht. Der Gleichgewichtswert weicht von demjenigen, welcher in reinem CO bei derselben Konzentration erreicht werden kann, nicht stark ab. Die Abnahme der Leitfähigkeit kann entweder durch Verbrauch des adsorbierten

Sauerstoffs oder durch die Adsorption von *CO* hervorgerufen werden. Daß diese Adsorption hier eine große, obwohl nicht ausschließliche Rolle spielt, ist aus der Desorptionskurve ersichtlich, welche nach dem Ablauf der Reaktion aufgenommen wurde und auf der Abb. 3 als eine Strichlinie dargestellt worden ist.

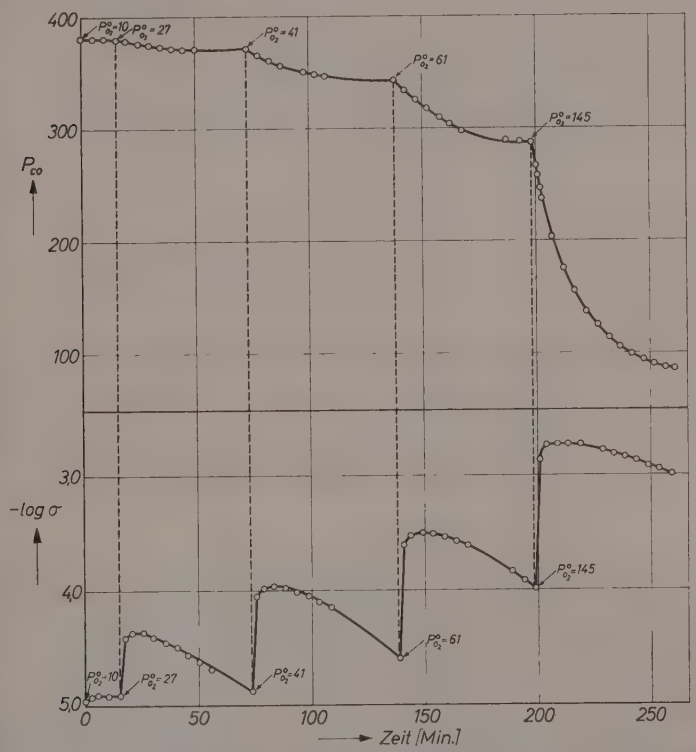


Abb. 5. Die Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit und des *CO*-Partialdruckes nach stufenartiger Einführung von Sauerstoff bei Temperatur 275 °C. *NiO*-Katalysator in *CO*-Atmosphäre standardisiert

Diese Untersuchungen zeigen darauf hin, daß im Falle von stöchiometrischem Überschuß an *CO* die Oberfläche des Katalysators ihre Bedeckung von vollständiger Sättigung mit Sauerstoff bis zur fast vollständigen Sättigung mit *CO* ändert. Die Reaktion findet also bei abnehmender Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff statt.

Dieser Mechanismus ist nur dann möglich, wenn die Geschwindigkeit der Sauerstoffadsorption etwas kleiner ist als die Geschwindigkeit der Reaktion.

Die im Falle eines in CO-Atmosphäre standardisierten Katalysators durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen liefern weiteres Material. Der an der Oberfläche des Katalysators adsorbierte Sauerstoff ist während der Standardisierung verbraucht worden, und die Oberfläche ist mit chemisorbierten CO-Molekülen gesättigt. Abb. 5 zeigt die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit von NiO, sowie auch die Änderungen des CO-Druckes, welche bei 275° beobachtet werden konnten, wenn dem Kohlenoxyd (381 mm Hg) portionsweise Sauerstoff zugemischt wurde. Die erste Portion des Sauerstoffs — bis zum Druck 10 mm Hg — rief nur eine ganz geringe Änderung der Leitfähigkeit hervor und verursachte keine Druckänderungen. Daraus ist zu schließen, daß an der mit CO gesättigten Oberfläche des Katalysators die Reaktion überhaupt nicht stattfinden kann. Solche Reaktionen wie:

$$CO^{+}\,(\text{ads}) + O_2\,(\text{gas}) = CO_2\,(\text{gas}) + O\,(\text{ads}) + \oplus \qquad (5\text{a})$$

oder

$$2\,CO^{+}\,(\text{ads}) + O_2\,(\text{gas}) = 2\,CO_2\,(\text{gas}) + 2\,\oplus \qquad (5\text{b})$$

müssen also ausgeschlossen werden.

Erst die Einführung der nächsten Sauerstoffportion und die Steigerung des Partialdruckes bis 27 mm Hg rufen eine gewaltige mit dem Reaktionsbeginn verbundene Vergrößerung der elektrischen Leitfähigkeit hervor. Die Leitfähigkeit erreicht ein Maximum und nimmt dann ab. In den ersten Minuten haben wir hier wahrscheinlich mit Adsorption von Sauerstoff zu tun, was den Beginn der Reaktion (nach dem für O_2-reiche Mischungen besprochenen Mechanismus) ermöglicht.

Ähnliche Effekte wurden nach der Einführung weiterer Sauerstoffportionen beobachtet.

c) *Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit*

Außer den Leitfähigkeitsuntersuchungen wurden auch ergänzende kinetische Messungen ausgeführt. Im Falle der im Sauerstoff standardisierten Untersuchungskörper ließ sich die Reaktionsgeschwindig-

keit im Umsatzbereich 0,2 bis 0,8 mit der Gleichung von ROGINSKY-ZELDOWITSCH[8] (auch Gleichung von ELOWITSCH genannt) beschreiben:

$$-\frac{dq_{CO}}{dt} = a \cdot e^{-\alpha(p_{CO}^{\circ} - p_{CO})},$$

wo p_{CO}° = Anfangsdruck von CO,
p_{CO} = CO-Druck nach der Zeit t,
a und $\alpha = \frac{\beta}{kT}$ = Konstante (bei gegebener Temperatur) sind.

Diese Gleichung läßt sich auch in anderer Form ausdrücken:

$$\frac{dp}{dt} = k \cdot e^{-\alpha' q}$$

wo q = Umsatzgrad,
k und α' = Konstante.

Die oben angegebenen Gleichungen, welche vor allem zur Beschreibung des Chemisorptionsprozesses geeignet sind, können auf zweifache Art abgeleitet werden: nach ELOWITSCH[9] auf Grund der Annahme, daß die Oberfläche des Adsorbenten heterogen ist und daß am Prozeß immer weniger aktive Zentren teilnehmen, so daß die Aktivierungsenergie mit der Zeit zunimmt:

$$E = E_0 + \beta\,(p_{CO}^{\circ} - p_{CO}),$$

wo E = Aktivierungsenergie nach der Zeit t,
E_0 = Aktivierungsenergie zu Beginn der Reaktion,

oder auch nach HAUFFE[10], indem man annimmt, daß sich während der Chemisorption das Randschichtpotential ändert. Die mit den Änderungen des Randschichtpotentials verbundenen Einflüsse können bei der Diskussion unserer Ergebnisse nicht in Betracht gezogen werden, da im Falle von Mischungen mit einem Überschuß an Sauerstoff der Bedeckungsgrad sowie auch die Leitfähigkeit des

[8] S. Z. ROGINSKY und J. ZELDOWITSCH, Acta physicochim. UdSSR 1 (1934) 554.

[9] F. CHARACHORIN und S. ELOWITSCH, Acta physicochim. UdSSR 5 (1936) 325.

[10] K. HAUFFE, Advances in Catalysis 7 (1955) 232.

Katalysators unverändert bleiben, wenn auch die Reaktion nach der Gleichung von Roginsky-Zeldowitsch verläuft. Wir müssen also annehmen, daß der Katalysator während der fortschreitenden Reaktion vergiftet wird und daß die Reaktion zwangsweise an Zentren von immer höherer Aktivierungsenergie stattfinden muß. Der Einfluß der Änderungen des Randschichtpotentials kann selbstverständlich im

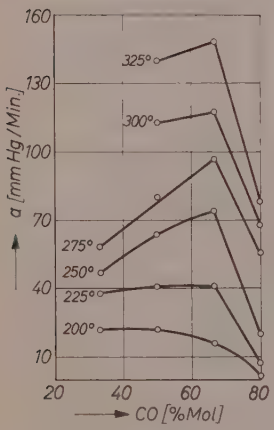


Abb. 6

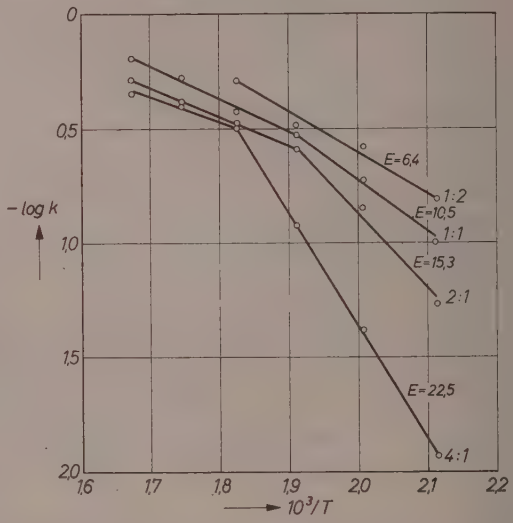


Abb. 7

Abb. 6. Die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion als Funktion der Zusammensetzung der CO/O_2-Mischungen

Abb. 7. Die Arrhenius-Kurven für CO/O_2-Mischungen von verschiedener Zusammensetzung

Falle von Mischungen, welche einen Überschuß an CO enthielten, festgestellt werden. In diesem Falle haben wir es mit kontinuierlichen Änderungen des Bedeckungsgrades zu tun, welche mit Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit verbunden sind.

Die Konstante „a" in der Gleichung von Roginsky-Zeldowitsch entspricht der Oxydationsgeschwindigkeit im ersten Moment der Reaktion, also im Moment, in welchem $p_{CO} = p_{CO}^{o}$. Der Wert dieser Konstante hängt von der Anfangszusammensetzung der Gasmischung ab und erreicht ein Maximum beim Molverhältnis $CO : O_2 = 2 : 1$ (Abb. 6). Auf der Abb. 7 sind die Arrhenius-Diagramme der Kon-

stante „*k*" für verschiedene Anfangszusammensetzungen der reagierenden Mischung angegeben. Jede von diesen Kurven besteht aus zwei Geraden. Die dem Knick entsprechende Temperatur beträgt 250 bis 275 °C, liegt also im Bereich des Auftretens des magnetokatalytischen Effektes, welch letzterer von CIMINO, MOLINARI und ROMEO[11] untersucht wurde.

Besonders interessant ist die Tatsache, daß die im Bereich höherer Temperaturen liegenden Kurventeile ähnliche Neigung sowie auch ähnliche Aktivierungsenergien aufweisen und daß die im Bereich tieferer Temperaturen liegenden Kurventeile sich durch verschiedene Neigung und verschiedene Aktivierungsenergien kennzeichnen. Die niedrigste Aktivierungsenergie (6,4 kcal/Mol) haben wir im Falle der sauerstoffreichsten — und die höchste (22,5 kcal/Mol) im Falle der *CO*-reichsten Mischungen festgestellt (Abb. 8). Diese Ergebnisse können, wie es scheint, am einfachsten durch die Annahme erklärt werden, daß im Prozeß der Vergiftung des Katalysators die Anwesenheit von *CO* eine wesentliche Rolle spielt, da dieser Reaktant imstande ist, die Oberfläche des Katalysators sogleich nach der Einführung zu vergiften. Dieser Vergiftungsprozeß verläuft selbstverständlich besonders leicht in Mischungen, welche größere Mengen von *CO* enthalten. Unabhängig von der Vergiftung des Katalysators am Anfang der Reaktion läuft der Vergiftungsprozeß während der Reaktion weiter; deshalb läßt sich die Kinetik in allen Fällen mit der Gleichung von ROGINSKY-ZELDOWITSCH beschreiben. Aus denselben Gründen müssen wir annehmen, daß die Vorvergiftung bei Temperaturen von 250 bis 275 °C gering ist und daß deshalb alle Mischungen ähnliche, niedrige Aktivierungsenergien aufweisen.

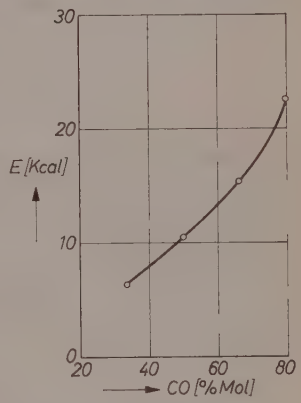


Abb. 8. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Zusammensetzung des Gasgemisches

Die Tatsache, daß das Kohlenoxyd im Prozeß der Vergiftung der Oberfläche des Katalysators eine wesentliche Rolle spielt, findet ihre Bestätigung auch darin, daß im Falle des in *CO* standardisierten

[11] A. CIMINO, E. MOLINARI und G. ROMEO, Z. physik. Chem. Neue Folge **16** (1959) 101.

Katalysators die Reaktion schon nicht mehr nach der Gleichung von Roginsky-Zeldowitsch verläuft, sondern nach der Gleichung mit Reaktionsordnung 1,5, was den früheren Resultaten von Parravano[3] ähnlich ist. Die Aktivierungsenergie ist ziemlich hoch und betrug in dem von uns untersuchten Falle 22 kcal.

Die unter Verwendung eines in CO_2-Atmosphäre standardisierten Katalysators durchgeführten ergänzenden Untersuchungen haben bewiesen, daß in diesem Falle die Oxydation von CO, vom kinetischen Standpunkt aus, analog verläuft wie im Falle eines Katalysators, welcher in O_2-Atmosphäre standardisiert wurde.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 359—367 (1960)

Reflexionsspektroskopische Untersuchungen an Komplexisomeren*

Von

G. Briegleb und H. Delle

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 11. 12. 59)

Die von E. Hertel[1] beschriebenen Verbindungen der Pikrinsäure mit aromatischen Aminen nicht zu schwacher Basizität weisen sich auf Grund *infrarotspektroskopischer* Untersuchungen[2] entweder als Salze vom Typus $PiO^- \ldots {}^+H{-}NAr$ oder als Molekülverbindungen aus. Die beiden Verbindungstypen zeigen charakteristische Unterschiede im Reflexionsspektrum. Desgleichen kann die in bestimmten Fällen mögliche Umwandlung der Salz-Modifikationen in die Molekülverbindungen beim Erhitzen im Reflexionsspektrum nachgewiesen werden. Der Einfluß eines „Verdünnungsmittels" bei der Aufnahme der Remissionsspektren wird genauer untersucht.

Problemstellung

Es gelang Hertel[1] bei den Verbindungen der Pikrinsäure mit aromatischen Aminen nicht zu schwacher Basizität durch systematische Veränderung der Basizität Komplexisomere von gelber und roter Farbe darzustellen, die sich ineinander umwandeln können.

Die Deutung der *gelben* Modifikation als ein *Salz* auf Grund der Farbe in Analogie zu Pikraten und auf Grund des höheren Schmelzpunktes und die Deutung der *roten* Modifikation als eine *Molekülverbindung* in Analogie zur Farbe der entsprechenden Molekülverbindungen des Trinitrobenzols konnte infrarotspektroskopisch bewiesen werden[2]. Im Kristallgitter der gelben

* XVII. Mitteilung über Elektronenüberführungsspektren und zwischenmolekulare Bindung durch intermolekulare Mesomere. XVI. Mitteilung: G. Briegleb und J. Czekalla, Angew. Chem. **72** (1960) im Druck.

[1] E. Hertel, Liebigs Ann. Chem. **451** (1926) 179.

[2] G. Briegleb und H. Delle, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64** (1960) im Druck.

Modifikation ist der Bindungstypus einer Wasserstoffbrückenbindung $Pi \cdot O^- \ldots {}^+H - N \cdot Ar$ nachweisbar. Die roten Verbindungen zeigen die normalen N—H-Valenzschwingungsfrequenzen.

Ausgehend von den Ergebnissen der infrarotspektroskopischen Untersuchungen war zu erwarten, daß die Remissionsspektren der gelben Modifikation komplexautometer Verbindungen, z. B. der Pikrinsäure mit 1-Br-2-Naphthylamin, N-Dimethyl-β-Naphthylamin oder 1,6-Dibrom-2-Naphthylamin die für das Pikration typischen Banden zeigen und die roten Molekülverbindungen die für diese charakteristischen Elektronenüberführungsbanden.

Bemerkungen zur Wahl eines Verdünnungsmittels bei der Aufnahme der Remissionsspektren

Die Remissionsspektren wurden, soweit mit einem Verdünnungsmittel gearbeitet wurde, in üblicher Weise[3] mit einer Korngröße des Verdünnungsmittels von etwa 1 μ durchgeführt. Der Molenbruch des Adsorpts betrug, soweit in den Abb. 1 bis 7 keine besonderen Angaben gemacht wurden, $x \simeq 10^{-3}$, so daß die Substanz auf dem fein dispersen Verteilungsmittel etwa monomolekular adsorbiert wurde. Es werden sich daher selbst schon geringfügige Reaktionen an der Oberfläche recht empfindlich im Remissionsspektrum auswirken.

Es zeigte sich, daß Pikrinsäure ($PiOH$) bei Adsorption an MgO, Al_2O_3, KBr und $KClO_4$ zum Teil Pikrat bildet, selbst bei bestmöglichem Ausschluß von Feuchtigkeit. Eine Umsetzung mit basischen Oxyden ist ohne weiteres einzusehen. Die Umsetzung mit KBr und $KClO_4$ entspricht einer Protonenaustauschreaktion, die auch in nichtwäßrigen Lösungsmitteln mittlerer und kleiner Dielektrizitätskonstanten am System PiS—Tetraisoamylammoniumhalogenid beobachtet wurde[4]. SiO_2 zeigt als Verdünnungsmittel zur Aufnahme von Remissions-

---

[3] G. Kortüm, J. Vogel und W. Braun, Angew. Chem. **21** (1958) 651; G. Kortüm und M. Kortüm-Seiler, Z. Naturforsch. 2a (1947) 652; G. Kortüm und H. Schöttler, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 353; G. Kortüm und P. Haug, Z. Naturforsch. 8a (1953) 372; G. Kortüm und G. Schreyer, Angew. Chem. **67** (1955) 694; G. Kortüm und G. Schreyer, Z. Naturforsch. 11a (1956) 1018; G. Kortüm und J. Vogel, Z. physik. Chem. Neue Folge **18** (1958) 110, 230; G. Schreyer, Z. physik. Chem. Neue Folge **12** (1957) 375.

[4] Darüber wird demnächst zusammen mit W. Liptay, K. Mayer und O. Teichmann berichtet werden.

spektren je nach dem Feuchtigkeitsgrad allgemein ein sehr verschiedenartiges Verhalten[5].

Es wurden einige Versuche mit SiO_2 als Verdünnungsmittel angestellt. Folgende Präparate wurden verwandt:

1. SiO_2 Merck Nr. 7729 wurde ohne Vorbehandlung verwendet: „$(SiO_2)_{\text{Merck}}$".

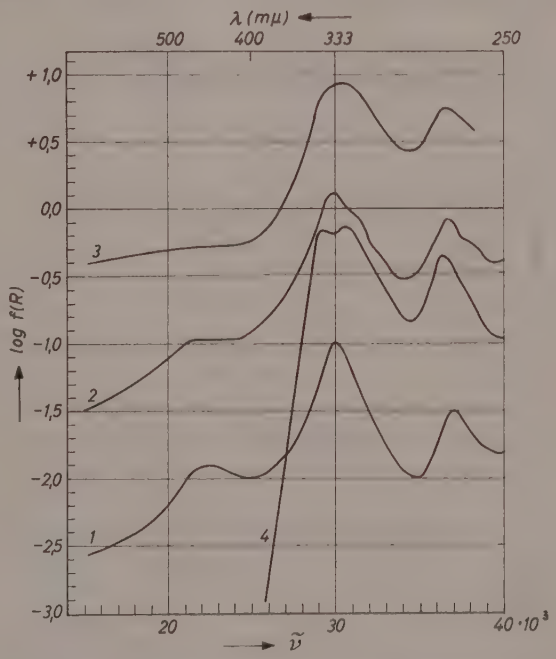


Abb. 1. Reflexionsspektrum von Pyren an SiO_2

1 „$(SiO_2)_{\text{Merck, 650, } N_2}$" [6]; $x_{\text{Pyren}} = 0{,}9 \cdot 10^{-4}$; 2 „$(SiO_2)_{\text{Merck, 650, } N_2}$" [6]; $x_{\text{Pyren}} = 10^{-3}$; 3 „$(SiO_2)_{\text{Merck, 650, } N_2}$" [6]; $x_{\text{Pyren}} = 10^{-2}$; 4 „$(SiO_2)_{\text{Merck, } H_2O}$" [5]; $x_{\text{Pyren}} = 10^{-3}$

2. SiO_2 Merck Nr. 7729 wurde bei 650° geglüht. Alle Manipulationen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in O_2-freiem, trockenem Stickstoff ausgeführt: „$(SiO_2)_{\text{Merck, 650, } N_2}$".

3. SiO_2 Merck Nr. 7729 wurde bei 650° geglüht und an feuchter Luft stehen gelassen: „$(SiO_2)_{\text{Merck, 650, } H_2O}$".

[5] G. Kortüm und W. Braun, Z. physik. Chem. Neue Folge 18 (1958) 442.

4. SiO_2 Nr. 7729 von Merck wurde bei 250° getrocknet „$(SiO_2)_{\text{Merck, 250}}$".

5. SiO_2 Nr. 7729 von Merck wurde im Exsikkator über H_2O ohne Vorbehandlung 24 Stunden aufbewahrt: „$(SiO_2)_{\text{Merck, } H_2O}$".

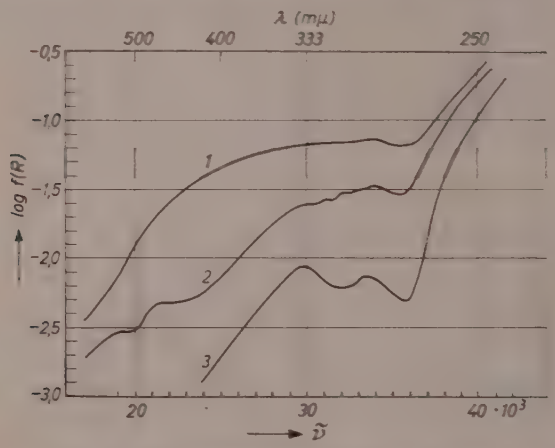


Abb. 2. Reflexionsspektrum von Trinitrobenzol an SiO_2
1 „$(SiO_2)_{\text{Merck, 250}}$" [4]; *2* „$(SiO_2)_{\text{Merck}}$" [1]; *3* „$(SiO_2)_{\text{Merk, 650, } H_2O}$" [3]

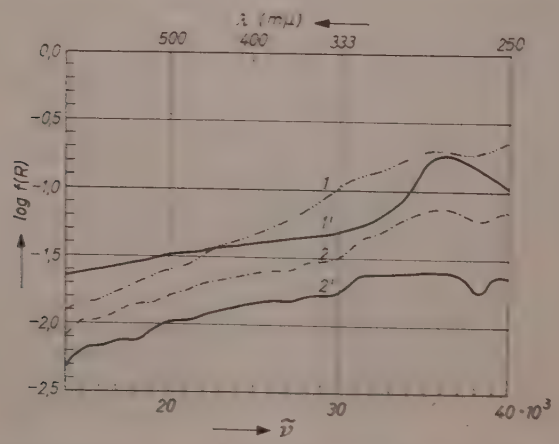


Abb. 3. Reflexionsspektren von Anilinhydrochlorid und von Naphthalin an SiO_2
1 Anilinhydrochlorid $(SiO_2)_{650, N_2}$ [6]; *1'* Anilinhydrochlorid $(SiO_2)_{H_2O}$ [7]; *2* Naphthalin $(SiO_2)_{650, N_2}$ [6]; *2'* Naphthalin $(SiO_2)_{H_2O}$ [7]

6. SiO_2 wurde durch Hydrolyse von $SiCl_4$ hergestellt und bei 650° geglüht. Alle weiteren Manipulationen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter sauerstofffreien, trocknen N_2 in einer abgeschlossenen Manipulationskammer ausgeführt; „$(SiO_2)_{650,\,N_2}$".

7. Das nach 6. hergestellte und geglühte SiO_2 wurde an feuchter Luft stehen gelassen, um die Oberfläche mit H_2O zu beladen: „$(SiO_2)_{H_2O}$".

Die von Kortüm und Braun[5] beobachteten Remissionsspektren des Pyrens im an SiO_2 adsorbierten Zustand können nur am „$(SiO_2)_{\text{Merck},\,H_2O}$" [5] erhalten werden[6]. Ebenso bekommt man beim Trinitrobenzol ein dem Absorptionsspektrum in inerten Lösungsmittel entsprechendes Remissions-Spektrum nur am Präparat „$(SiO_2)_{\text{Merck},\,650,\,H_2O}$" [3] und „$(SiO_2)_{\text{Merck},\,H_2O}$" [5] als Verdünnungsmittel.

An den anderen, in den Abb. 1 und 2 erwähnten SiO_2-Präparaten [6] und [4], bei denen das SiO_2 sorgfältig getrocknet worden war, bekommt man sowohl bei Pyren[7] als auch bei Trinitrobenzol und bei letzterem auch am SiO_2-Präparat [1] charakteristisch veränderte Reflexionsspektren mit starker Absorption im „Sichtbaren", wie aus Abb. 1 und 2 zu ersehen ist.

An den durch Hydrolyse von $SiCl_4$ hergestellten SiO_2-Präparaten $(SiO_2)_{H_2O}$ [7] und $(SiO_2)_{650,\,N_2}$ [6] reagieren alle von uns untersuchten aromatischen KW. und Amine; unter anderem wurde eine Umsetzung mit den SiO_2-Präparaten [6] und [7] bei Naphthalin, Pyren, Anthracen, β-Naphthylamin, 1,6-Dibrom-2-naphthylamin und Anilinhydrochlorid beobachtet. Die Amine waren für die hier interessierende Fragestellung des Verhaltens von aromatischen Aminen abgestufter Basenstärke gegen Pikrinsäure von Wichtigkeit.

Abb. 3 gibt die Reflexionsspektren des Anilinhydrochlorids und des Naphthalins an „$(SiO_2)_{650,N_2}$" [6] und „$(SiO_2)_{H_2O}$" [7], die deutlich die starke, kontinuierliche Absorption im Sichtbaren als Folge einer chemischen Umsetzung am SiO_2-Kontakt zeigen.

---

[6] Herr Kortüm bestätigt uns diese Beobachtungen in freundlicher Privatmitteilung.

[7] Die Verfärbung des Pyrens und anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe bei Adsorption an SiO_2 ist schon mit dem Auge als graue bzw. gelbliche Färbung wahrnehmbar. Die graphitähnliche Farbe und entsprechende Absorption läßt auf eine sehr weitgehende Reaktion am Kontakt schließen. *Eine Extraktion der an SiO_2 adsorbierten aromatischen Kohlenwasserstoffe (z.B. Pyren), etwa mit Äther gibt eine stark im Sichtbaren absorbierende Lösung.*

Remissionsspektren ohne „Verdünnungsmittel" von Verbindungen der Pikrinsäure mit aromatischen Aminen

Wegen des unübersehbaren und starken Einflusses des „Verdünnungsmittels" auf das Reflexionsspektrum der hier interessierenden Verbindungen, die je nach Art und Vorbehandlung des Adsorbens mit der Oberfläche reagieren, wurden Reflexionsspektren ohne Verdünnungsmittel gegen M_gO als Weiss-Standard aufgenommen.

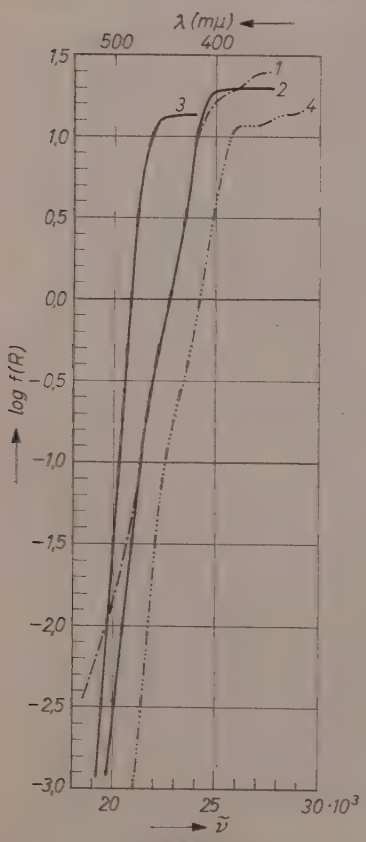


Abb. 4

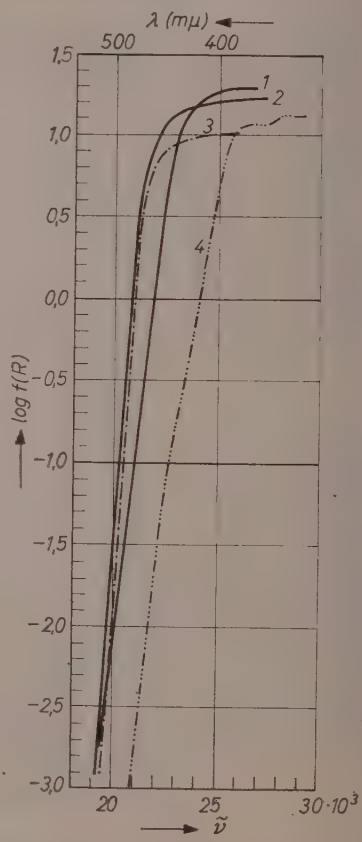


Abb. 5

Abb. 4. Reflexionsspektren
1 *o*-Chloranilin/*PiOH*; *2* *o*-Bromanilin/*PiOH*; *3* Natriumpikrat; *4* *PiOH*

Abb. 5. Reflexionsspektren
1 *β*-Naphthylamin/*PiOH*; *2* Piperidin/*PiOH*; *3* Anilin/*PiOH*; *4* *PiOH*

In den Abb. 4 und 5 sind die ohne Verdünnungsmittel gemessenen Spektren der Verbindungen von Pikrinsäure mit einigen aromatischen Basen dargestellt, dazu insbesondere in Abb. 7 die Spektren der gelben und roten Modifikation der Komplextautomeren.

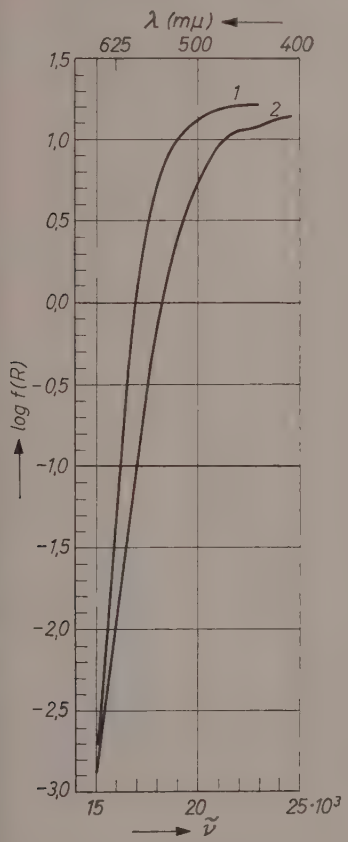


Abb. 6

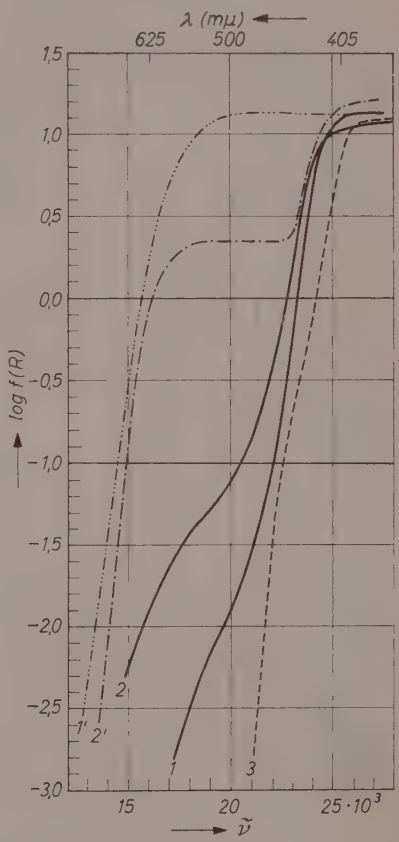


Abb. 7

Abb. 6. Reflexionsspektren
1 TNB/2-Brom-2-naphthylamin; *2 PiOH*/Indol

Abb. 7. Reflexionsspektren
1 1-Brom-2-naphthylamin/*PiOH* (gelbe Modifikation); *1'* Spektrum von 1 nach Erhitzen auf 120 °C (rote Modifikation); *2* 1,6-Dibrom-2-naphthylamin/*PiOH* (gelbe Modifikation); *2'* Spektrum von 2 nach Erhitzen auf 120 °C (rote Modifikation); *3* Pikrinsäure

Obwohl die Remissionsspektren der reinen, unverdünnten Substanzen nicht sehr ausgeprägt sind, läßt sich doch einiges deutlich erkennen.

Die durch das UR-Spektrum als Salze (Pikrate) ausgewiesenen Verbindungen, Abb. 4 und 5, absorbieren in einem Wellenlängenbereich der zwischen 400 und 480 mμ liegt, also in einem Bereich der Absorption des Natriumpikrats, in welchem aber die Pikrinsäure noch nicht absorbiert.

Die Verbindung der *PiOH* mit Indol (Abb. 6), die auf Grund des UR-Spektrums eine typische Molekülverbindung ist, so wie die Molekülverbindung des Trinitrobenzols mit 1-Brom-2-naphthylamin zeigt eine *langwellige* Absorption, die einer „Elektronenüberführungsbande" („Charge transfer" *C.T.*-Absorptionsbande) entspricht.

An den *komplextautomeren* Verbindungen (Abb. 7) läßt sich sehr deutlich der Übergang vom Pikrat-Spektrum zum „*C.T.*"-Absorptionsspektrum an der Änderung der Remissionsspektren beim Erhitzen beobachten. Bei höherer Temperatur lagert sich das Pikrat in die Molekülverbindung um, so daß die langwellige „*C.T.*"-Absorption auftritt (etwa bei 550 mμ).

Der Absorptionsbereich im Reflexionsspektrum der *MV.* ohne Verdünnungsmittel (Abb. 7) stimmt mit dem Absorptionsbereich der „*C.T.*"-Bande der *MV.* z. B. in Benzol praktisch überein. Die Reflexions-Absorption der roten Modifikationen der Verbindungen der Pikrinsäure mit Mono- und Dibromnaphthylamin (Abb. 7) sowie der *MV.*, *PiOH*-Indol (Abb. 6) und die Absorption von *PiOH*-Carbazol in Benzol zeigen zwar eine charakteristische „*C.T.*"-Absorption im Gebiet zwischen 400 und 600 mμ, jedoch kein ausgesprochenes Absorptionsmaximum. Diese Beobachtung steht im Einklang mit Ergebnissen von Messungen an Molekülverbindungen der Pikrinsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Diphenylpolyenen in Lösungen[8].

Experimentelles

Die Remissionsspektren wurden in Anlehnung an das von Kortüm und Mitarbeitern[3,5] und von Schuster, Kubelka und Munck[9] aus-

---

[8] G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser, Z. physik. Chem. Neue Folge **21** (1959) 99. Dort nähere Einzelheiten einer Deutung.

[9] A. Schuster, J. Astrophys. **21** (1905) 1; P. Kubelka und F. Munk, Z. techn. Physik. **18** (1937) 137; P. Kubelka, J. opt. Soc. America **38** (1948) 448.

gearbeitete Verfahren bestimmt. Zur Aufnahme der Spektren diente ein Zeiss-Spektralphotometer PMQ II mit dem Remissionsansatz RA II und einem Vervielfach IP 28. Die Bandbreite betrug einige Å.

Über die Reinigung der Substanzen wurde alles Nähere in der unter[2] zitierten Arbeit gesagt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die zur Verfügung gestellten Apparate und dem Verband der Chemischen Industrie für eine Sachbeihilfe.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 368–377 (1960)

Infrarot-Untersuchungen zur Struktur der Kondensationsprodukte und Salze von Amidinen

Von

A. Kreutzberger

Scientific Laboratory, Ford Motor Company, Dearborn/Michigan (U.S.A.)

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 11. 12. 59)

Fur Strukturuntersuchungen wurden von den 2,2′-Hydrazopyrimidinen (III) die Infrarot-Spektren von 4000 bis 670 cm^{-1} aufgenommen. Weiterhin werden die Infrarot-Spektren der Reaktionsprodukte (V und VI) von 1,2-Hydrazindicarboxamidin (I) mit Cyanessigsäureäthylester bzw. Malonsäurediäthylester mitgeteilt.

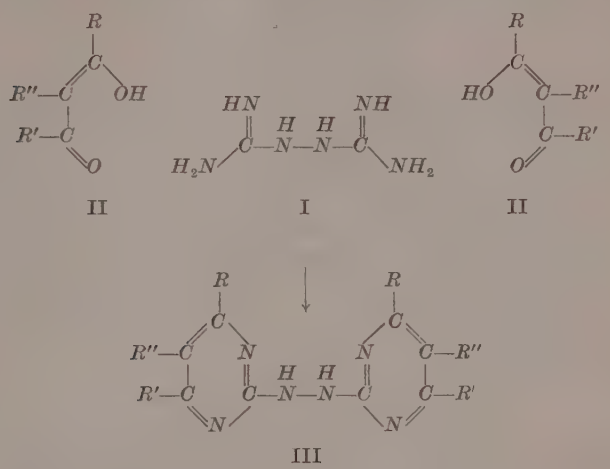
Während die Spektren von III die Struktur dieser Verbindungsklasse als Kondensationsprodukte von I bestätigen, muß aus den Spektren von V und VI auf einen salzartigen Charakter dieser Substanzen geschlossen werden. Die Hydrazogruppe in III ähnelt in spektroskopischer Hinsicht dem Verhalten sekundärer Amine.

Einleitung

Die intensive Bearbeitung, die die Pyrimidine seit den Anfängen der Chemie erfahren haben, ist hauptsächlich bedingt gewesen durch ihr weitverbreitetes Vorkommen in Naturprodukten und die wichtige Rolle, die sie in vielen biologischen Prozessen spielen. Später kamen als weitere Triebkraft zur Erforschung dieser Verbindungsklasse chemotherapeutische Anwendungsgebiete hinzu. Die in neuerer Zeit gewonnene Erkenntnis, daß dieses Ringsystem als ein typischer Resonanzhybrid angesehen werden muß, hat den Anstoß zu neuen Untersuchungen gegeben, deren spektroskopische Ergebnisse im folgenden mitgeteilt werden sollen.

Die Zyklisierung von Amidinen mit bestimmten bifunktionellen Verbindungstypen stellt eine der bekanntesten Pyrimidinsynthesen dar. Die Übertragung dieses Prinzips auf 1,2-Hydrazindicarboxa-

midin (I) und β-Diketone (II) hat kürzlich zu der neuen Verbindungsklasse der 2,2′-Hydrazopyrimidine (III) geführt[1]:



II I II

III

IIa und IIIa: $R = CH_3$, $R' = CH_3$, $R'' = H$
IIb und IIIb: $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, $R'' = H$
IIc und IIIc: $R = C_2H_5$, $R' = C_2H_5$, $R'' = H$
IId und IIId: $R = CH_3$, $R' = CH_3$, $R'' = CH_3$.

Um den Anwendungsbereich der Kondensationsfähigkeit von I festzulegen, wurde versucht, I mit anderen geeigneten bifunktionellen Komponenten zur Reaktion zu bringen. Überraschenderweise führte nun die Reaktion von I mit α-substituierten Estern unter Einhaltung der klassischen PINNERschen Bedingungen[2] für Pyrimidinsynthesen nicht zu den erwarteten III-Derivaten. So ergaben sich aus der Reaktion von I mit Cyanessigsäureäthylester einerseits und Malonsäurediäthylester andererseits farblose kristallisierte Produkte (V bzw. VI), zu deren Strukturaufklärung sich die Infrarot-Spektren als eine wesentliche Hilfe erwiesen. Im folgenden sollen nun sowohl diese Infrarot-Spektren als auch die 2,2′-Hydrazopyrimidine (III) diskutiert werden. Ein Vergleich der Spektren beider Verbindungsarten läßt deren strukturellen Unterschied deutlich erkennbar werden.

[1] A. KREUTZBERGER, J. Amer. chem. Soc. 82 (1959) 6017.
[2] A. PINNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 22 (1889) 1615.

Für die Infrarot-Spektren von III läßt sich eine Zuordnung geben, die die vorgeschlagene 2,2′-Hydrazopyrimidinstruktur spektrochemisch bestätigt. Andererseits läßt sich aus den Spektren von V und VI eine andersartige Struktur dieser Verbindungen ableiten.

Experimentelles

Die Substanzen wurden mit Kaliumbromid verpreßt und die Infrarot-Spektren mit einem PERKIN-ELMER-Spektrophotometer Modell 137 aufgenommen. Die zu den Messungen verwandten Substanzen IIIa bis IIId, V und VI wurden wie beschrieben[1] dargestellt und durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt. 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin wurde aus Guanidincarbonat und 2,4-Pentandion dargestellt[3] und durch Umkristallisieren aus Alkohol in Form langer, derber Nadeln vom Schmelzpunkt 156 bis 157° (FISHER-JOHNS-Schmelzpunktsapparat) erhalten.

Ergebnisse und Diskussion

A. 2,2′-Hydrazopyrimidine

Die in Abb. 1 zusammengestellten Infrarot-Spektren von IIIa, IIIb, IIIc und IIId gleichen sich in ihren wesentlichen Charakterzügen und weisen 3 Hauptabsorptionsbereiche auf: um 3000 cm^{-1}, zwischen 1600 bis 1300 cm^{-1} und in der Nähe von 800 cm^{-1}. Die im erstgenannten Abschnitt bei 3270 bis 3230 cm^{-1} auftretende Absorptionsbande läßt sich der *NH*-Valenzschwingung der Hydrazogruppe[4] zuordnen. Ferner sind in diesem Abschnitt die *CH*-Valenzschwingungen des Pyrimidinkernes zu erwarten. Sie liegen bei den 2,2′-Hydrazopyrimidinen zwischen 3080 bis 3020 cm^{-1}. Die zwischen 2980 bis 2910 cm^{-1} auftretende 3. Bande dieses Abschnittes variiert in Intensität und ist nur schwach ausgeprägt in IIIa und IIId, etwas stärker hingegen in IIIb und noch stärker in IIIc. Offenbar handelt es sich hier um die *CH*-Valenzschwingung der CH_3- und CH_2-Gruppen. Dementsprechend ist diese Absorption nur schwach ausgeprägt in allen solchen Verbindungen, die überhaupt keine CH_2-Gruppen enthalten, während sie mit zunehmender Zahl der CH_2-Gruppen stärker wird.

Im mittleren Absorptionsbereich sind alle mit aromatischen *NH*-Gruppen, dem Pyrimidinring und weitere mit CH_3- und CH_2-Gruppen verknüpften Schwingungen zu erwarten. Es finden sich hier

[3] A. COMBES und C. COMBES, Bl. Soc. Chim. [3] 7 (1892) 791.

[4] R. A. HEACOCK and L. MARION, Canad. J. Chem. 34 (1956) 1782.

3 starke Absorptionsbanden, von denen die zwischen 1610 bis 1530 cm^{-1} liegende stärkste Bande aus der Überlagerung von planaren $C=C$- und $C=N$-Schwingungen des Pyrimidinringes[5] resultiert. Bei der

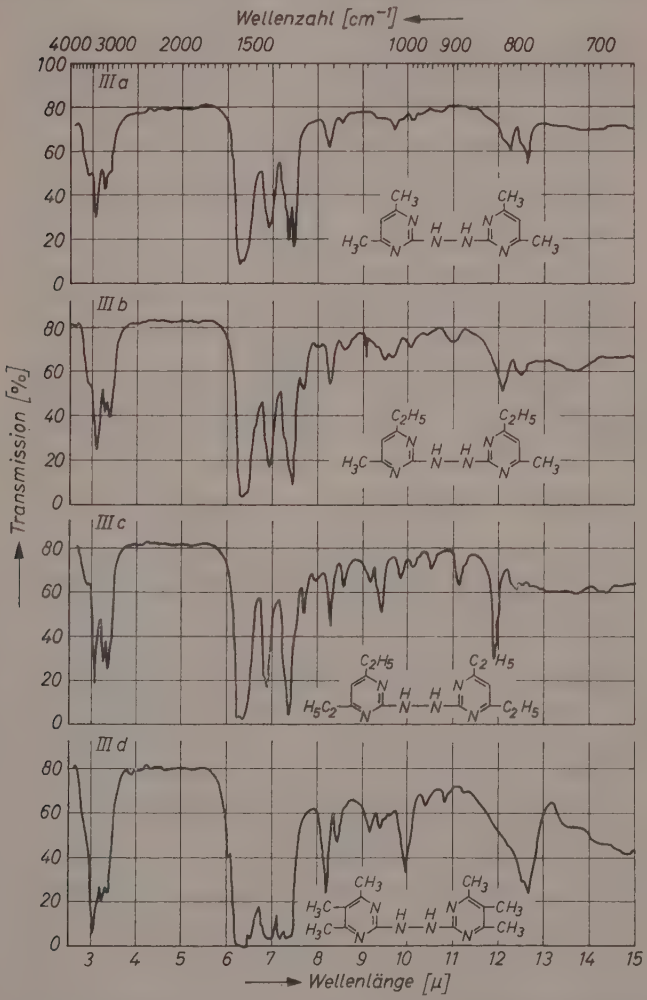


Abb. 1. Infrarot-Absorptionsspektren der 2,2′-Hydrazopyrimidine (III)

[5] I. A. Brownlie, J. chem. Soc. [London] **1950**, 3062.

Zuordnung dieser Bande ist zwar zu bedenken, daß die NH-Deformationsschwingung ebenfalls in diesem Frequenzbereich liegt, bei sekundären Aminen aber im allgemeinen nur sehr schwach ausgeprägt ist. Die nur etwas schwächere Absorptionsbande zwischen 1450 bis 1430 cm^{-1} wird als asymmetrische CH_3-Deformationsschwingung[6] gedeutet, während eine bei 1465 cm^{-1} zu erwartende CH_2-Deformationsschwingung nur als Schulter in der Verbindung mit der größten Anzahl solcher Gruppen, d. h. IIIc, auftritt. Schließlich darf die dritte Bande dieses Abschnittes bei 1350 bis 1330 cm^{-1} mit der für aromatische Amine typischen C—N-Valenzschwingung identifiziert werden. Im vorliegenden Falle bezieht sie sich also auf die Bindung zwischen Pyrimidinring und Hydrazogruppe. Die durch die asymmetrische Deformationsschwingung der H-Atome in den CH_3-Gruppen bedingte Absorption macht sich nur wenig in IIIb und IIIc als Schulter zwischen 1380 bis 1370 cm^{-1} bemerkbar, hat in IIId hingegen eine sehr markante Spitze bei 1390 cm^{-1}.

Sowohl die mehr oder weniger ausgeprägte Absorptionsbande bei 1060 bis 990 cm^{-1} als auch die mittelstarke Bande bei 840 bis 790 cm^{-1} des dritten Absorptionsbereiches darf Ringschwingungen des Pyrimidinkerns[7] zugeordnet werden.

Es bleibt nur noch eine ziemlich scharfe mittelstarke Bande bei 1230 bis 1210 cm^{-1} übrig, die auch in den Infrarot-Spektren vieler anderer Pyrimidinderivate auftritt, ohne daß ihre Beziehung zu diesem Ringsystem jemals Beachtung gefunden hat. Die Beständigkeit dieser Bande in den verschiedensten substituierten Pyrimidinen und das Auftreten einer ausgeprägten Bande derselben Frequenz in Pyridinen[8] legen es nun nahe, diese Bande ebenfalls Schwingungen des Pyrimidinringes zuzuordnen. Damit haben sich alle Absorptionsbanden der Infrarot-Spektren IIIa bis IIId zwanglos den Schwingungselementen der 2,2′-Hydrazopyrimidine zuordnen lassen, wodurch spektrochemisch eine wesentliche Stütze für die Struktur dieser Verbindungsklasse gegeben ist.

Im Hinblick auf die Tatsache, daß im Gegensatz zu allen bisher bekannten Typen von Pyrimidinderivaten in der III-Serie der erste

---

[6] B. L. Crawford, jr., W. H. Avery and J. W. Linnett, J. chem. Physics **6** (1938) 682.

[7] C. W. Whitehead and J. J. Traverso, J. Amer. chem. Soc. **80** (1958) 2185.

[8] C. G. Cannon and G. B. B. M. Sutherland, Spectrochim Acta [London] **4** (1951) 373.

Fall einer Kombination des Pyrimidinringes mit der Hydrazogruppe vorliegt, erscheint ein Vergleich mit den korrespondierenden 2-Aminopyrimidinen sehr aufschlußreich. Es existiert bereits ein Infrarot-Spektrum eines Vertreters der letztgenannten Verbindungsklasse, nämlich das des 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidins (IV)[9], doch ist die Verbindung zur Aufnahme des Spektrums in Paraffin bzw. Perfluorkohlenwasserstoffen suspendiert worden. Um zu vergleichbaren Bedingungen zu gelangen, ist nunmehr das Spektrum von IV in *KBr*

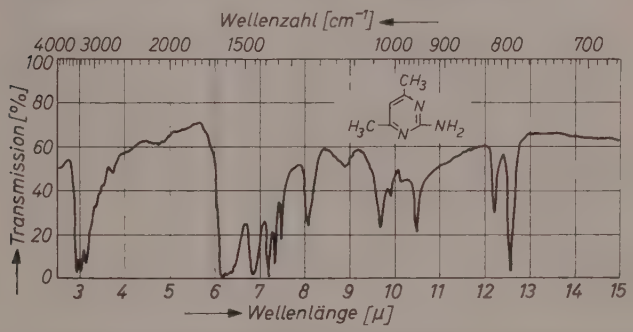


Abb. 2. Infrarot-Absorptionsspektrum des 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidins (IV)

aufgenommen worden. Das in Abb. 2 wiedergegebene Spektrum sei an dieser Stelle nur insoweit diskutiert, als es die *NH*-Struktur betrifft.

Obgleich das Problem des tautomeren Gleichgewichtes bei den Aminopyrimidinen lange Zeit eine Streitfrage war, haben neuere Untersuchungen immer mehr zu der Ansicht geführt, daß diese Verbindungen weitgehend in der Aminoform existieren. Entsprechend der allgemeinen Regel war dann von IV zu erwarten, daß es im Bezirk der *NH*-Valenzschwingungen zwei Absorptionsbanden aufweisen müßte, die ihren Ursprung in den symmetrischen und asymmetrischen Schwingungsformen der *H*-Atome an der Aminogruppe hätten.

Tatsächlich zeigt das Infrarot-Spektrum von IV zwei starke Absorptionen bei 3420 und 3300 cm^{-1}, die der vorgenannten Ursache zugeordnet werden können. Im Gegensatz zu dieser Zuordnung wurde bisher die eigentliche Bedeutung der Bande bei 3400 cm^{-1} als unklar angesprochen[9]. Da aber neuerdings auch in 2-Aminopyridinen und

[9] L. N. Short and H. W. Thompson, J. chem. Soc. [London] **1952**, 168.

anderen heterozyklischen Aminen eine starke Absorption derselben Frequenz gefunden worden ist[10], erscheint nunmehr die Zuordnung dieser Bande zur *NH*-Valenzschwingung einer primären Aminogruppe durchaus einleuchtend. Entsprechend den mehr zur Aminoform der 2-Aminopyrimidine neigenden experimentellen Ergebnisse erscheint dann auch die Zuordnung der bei 3160 cm^{-1} auftretenden Absorptionsbande zur *NH*-Gruppierung des Ringes[9] nicht mehr haltbar. Hingegen erscheint es durchaus möglich, diese Bande *H*-Brückeneffekten zuzuschreiben, da letztere allgemein bei primären Aminen als Ursache für das Auftreten einer dritten Bande in diesem Frequenzbereich bekannt sind. Weitere durch die Aminogruppe in IV verursachte Absorptionen sind die bei 1630 cm^{-1} auftretende NH_2- und die bei 960 cm^{-1} gefundene $C—NH_2$-Deformationsschwingung. Vergleicht man nun diese Befunde von IV mit denen der 2,2′-Hydrazopyrimidine (III), so wird erkennbar, daß das spektroskopische Bild von III typisch für das eines sekundären Amines ist.

B. 1,2-Hydrazindicarboxamidin und Karbonsäureester

Nachdem die Synthese von alkylsubstituierten 2,2′-Hydrazopyrimidinen (III) geglückt war, wurde nunmehr versucht, funktionelle Gruppen in dieses System einzuführen. Unter Beibehaltung der Amidinkomponente ist die Kondensation mit α-Cyankarbonsäureestern ein bekanntes Beispiel[11] für die gleichzeitige Einführung einer NH_2- und *OH*-Gruppe in den Pyrimidinkern. Als Prototyp dieser Verbindungsklasse wurde Cyanessigester gewählt, wobei unerwünschten Nebenreaktionen der Methylengruppe dieses Esters durch geeignete Auswahl der Reaktionsbedingungen vorzubeugen war. Da nun Alkalien als Ringbildung fördernde Kondensationsmittel bekannt sind, wurde unter Zugrundelegung der PINNERschen Bedingungen[2] und Verwendung von *NaOH* Kondensation von I mit Cyanessigester zu 4,4′-Diamino-6,6′-dioxy-2,2′-hydrazopyrimidin erwartet. Überraschenderweise zeigte jedoch das resultierende kristalline Endprodukt $C_8H_{14}N_8O_4$ Eigenschaften, die nicht mit denen der 2,2′-Hydrazopyrimidine in Einklang standen.

Zwecks Aufklärung der Struktur dieser Verbindung wurde das Infrarot-Spektrum aufgenommen (Abb. 3). In diesem ist am auf-

[10] L. J. BELLAMY and R. L. WILLIAMS, Spectrochim. Acta [Lond.] 9 (1957) 341.

[11] W. TRAUBE, D.R.P. 135571 (1902).

fallendsten eine Bande bei 2250 cm^{-1}, die einwandfrei zeigt, daß die Nitrilgruppe unverändert geblieben ist. Daß die Intensität dieser $C{\equiv}N$-Valenzschwingung nur etwa $\frac{1}{3}$ derjenigen anderer Banden des Spektrums ist, überrascht im Hinblick auf den in der Verbindung enthaltenen Sauerstoff nicht, da in solchen Fällen die Intensität nicht dem

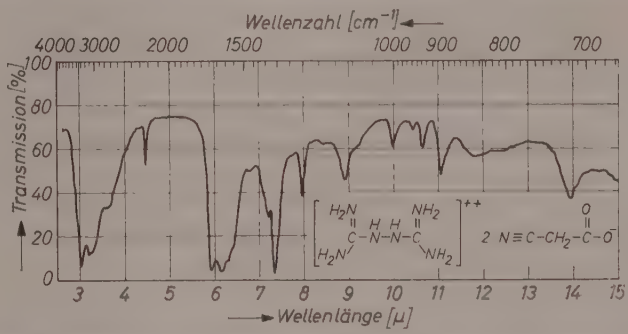


Abb. 3. Infrarot-Absorptionsspektrum des 1,2-Hydrazindicarboxamidindicyanacetats (V)

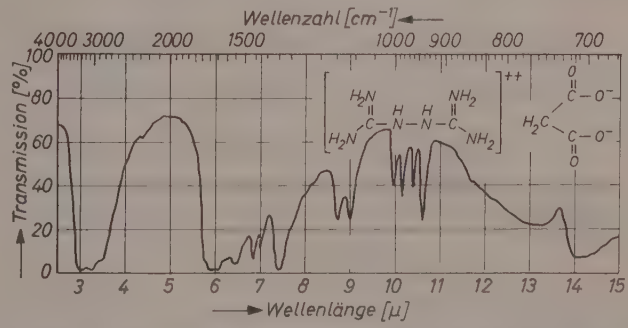
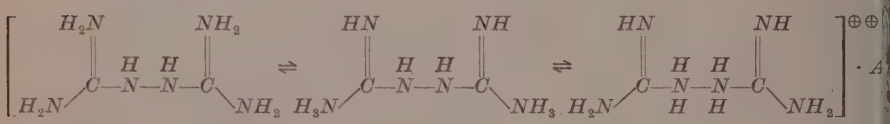


Abb. 4. Infrarot-Absorptionsspektrum des 1,2-Hydrazindicarboxamidinmalonats (VI)

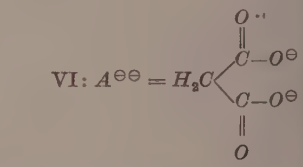
Anteil der $C{\equiv}N$-Gruppen am Gesamtmolekül proportional ist. Ferner geht aus dem Spektrum hervor, daß auch die Estergruppen keine Kondensation mit I eingegangen sind. So weisen die beiden den OH-Deformationsschwingungen der $COOH$-Gruppe zuzuordnenden Banden bei 1260 und 905 cm^{-1} darauf hin, daß Verseifung zu Cyanessigsäure stattgefunden hat. Die drei stärksten Banden des Spektrums aber deuten auf eine weitgehende Salzbildung zwischen der Cyanessigsäure und I hin.

Bei 1620 und 1360 cm^{-1} liegen nämlich zwei Banden, die als die symmetrische und antisymmetrische Resonanzschwingung[12] der $COO^{\ominus}$-Struktur identifiziert werden können. Die korrespondierenden $NH_2^{\oplus}$- und $NH_3^{\oplus}$-Kationenstrukturen[4] zeigen sich durch ihre Valenzschwingungen bei 3130 und 2760 cm^{-1}. Natürlich trifft die allgemeine Regel[13], daß bei Salzen zwischen Karboxyl- und Aminogruppen keine Absorption im üblichen Bereich der NH-Valenzschwingungen bei 3300 bis 3500 cm^{-1} eintritt, auf den vorliegenden Fall nicht zu, da nur 2 von den vorhandenen 6 Stickstoff-Atomen durch Salzbildung in Anspruch genommen sind. Dies erklärt dann die NH-Absorption bei 3300 cm^{-1}.

Damit führt das Infrarot-Spektrum zu dem Schluß, daß in der Reaktion zwischen I und Cyanessigester an Stelle der erwarteten Kondensation Verseifung mit darauffolgender Salzbildung eingetreten ist. Demzufolge und in Übereinstimmung mit dem chemischen Verhalten des Reaktionsproduktes ist dieses als 1,2-Hydrazindicarboxamidin-dicyanacetat anzusehen. Unter Berücksichtigung des Prototropie-Gleichgewichtes im Kation wird es am besten durch Formel V wiedergegeben.



V: $A^{\ominus\ominus} = 2\,N{\equiv}C{-}CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}O^{\ominus}$



VI: $A^{\ominus\ominus} = H_2C$

In Analogie zu dem erfolgreichen Versuch, gleichzeitig Oxy- und Karbonsäureestergruppen in die Pyrimidinringe des III-Systems einzubauen[1], wurde auch die Möglichkeit der Einführung von OH-Gruppen allein in Betracht gezogen. Kondensation von I mit Malonester ließ die Bildung von 4,4′,6,6′-Tetraoxy-2,2′-hydrazopyrimidin erwarten. Unter Einhaltung der PINNERschen Kondensationsbedingungen[2] ging aus dieser Reaktion jedoch ein Produkt $C_5H_{12}N_6O_4$ hervor, in dem kein Pyrimidinring nachweisbar war.

---

[12] G. EHRLICH and G. B. B. M. SUTHERLAND, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 5268.

[13] M. FREYMANN and R. FREYMANN, Proc. Indian Acad. Sci. 8 (1938) 301.

Das Infrarot-Spektrum (Abb. 4), das auch in diesem Falle zur Klärung der Strukturverhältnisse herangezogen wurde, zeigt bei 940 und 1450 cm^{-1} zwei Absorptionsbanden, die sich als mit der *C-O*-Schwingung gekoppelte *OH*-Deformationsschwingung einer Karboxylgruppe[4] deuten lassen. Ferner muß aus der für Malonsäure[14] charakteristischen Absorption bei 1700 cm^{-1} geschlossen werden, daß der eingesetzte Malonester nicht die erwartete Kondensation eingegangen, sondern verseift worden ist. Die den symmetrischen und antisymmetrischen Schwingungen der ionisierten Carboxylgruppe[12] zuzuordnenden beiden Absorptionsbanden bei 1630 und 1350 cm^{-1} weisen auf weitgehende Salzbildung zwischen Malonsäure und I hin. Die korrespondierende Salzbildung an den *N*-Atomen in I äußert sich in den Banden bei 3120 und 2800 cm^{-1}. Auf Grund dieses Infrarot-Befundes, kombiniert mit den analytischen Ergebnissen und dem chemischen Verhalten des Endproduktes, ist diesem die Struktur eines 1,2-Hydrazindicarboxamidin-malonats (VI) zuzuschreiben.

Der Autor möchte Herrn Paul A. Kalter für die technische Mithilfe bei der Aufnahme der Spektren danken.

---

[14] M. St. C. Flett, J. chem. Soc. [London] **1951**, 962.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 378—389 (1960)

Über den Anteil der Defektelektronen an der anodischen Auflösung von Germanium

Von

H. GERISCHER und F. BECK

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 22. 12. 59)

Es wurde untersucht, wie viele Defektelektronen bei der anodischen Auflösung im Mittel pro Formelumsatz verbraucht werden. Bei geringer Defektelektronenzufuhr ergaben sich Werte nahe bei 2, bei hoher Zufuhr von Defektelektronen näherten sich die Werte dem maximal möglichen von 4. Die Abhängigkeit dieses Betrages von der Defektelektronennachlieferung zur Oberfläche wird mit statistischen Überlegungen gedeutet.

Nach den Untersuchungen von BRATTAIN und GARRETT[1] werden bei der anodischen Oxydation des Germaniums an der Oberfläche sowohl Defektelektronen aus dem Valenzband verbraucht wie auch Elektronen an das Leitband abgegeben. Man muß deshalb die Bruttoreaktion der Germanium-Auflösung folgendermaßen formulieren:

$$Ge + 6OH^- + m \oplus \rightarrow GeO_3^{--} + 3H_2O + (4-m) \ominus \qquad \text{(A)}$$

in alkalischer Lösung

oder

$$Ge + 3H_2O + m \oplus \rightarrow H_2GeO_3 + 4H^+ + (4-m) \ominus \qquad \text{(B)}$$

in saurer Lösung.

Das Auftreten eines Grenzstromes der anodischen Auflösung bei n-Germanium zeigte, daß für die Auflösung mindestens ein Defektelektron pro Formelumsatz verbraucht wird. Die Größe m muß daher zwischen 1 und 4 liegen.

[1] W. H. BRATTAIN and C. G. B. GARRETT, Bell System techn. J. **34** (1955) 129.

Bereits BRATTAIN und GARRETT[1] haben die Größe von m unter den Bedingungen des Grenzstromes an n-Germanium zu ermitteln versucht, indem sie entweder durch Injektion über einen p—n-Übergang dicht hinter der sich auflösenden Germaniumoberfläche oder durch Belichten die Nachlieferung von Defektelektronen zur Oberfläche erhöhten und die Vergrößerung des Gesamtstromes in Relation zu dem Defektelektronenstrom setzten.

Der Gesamtstrom j^+ ist offenbar nach dem obigen Mechanismus um den Faktor $f = \frac{4}{m}$ größer als der Defektelektronenstrom $j_\oplus$ aus dem Inneren zur Phasengrenze, worin die Oberflächengeneration einbezogen werden soll.

$$f \equiv \frac{j^+}{j_\oplus} = \frac{4}{m}\,. \tag{1}$$

Kennt man also den Defektelektronenstrom, der zur Oberfläche gelangt, so braucht man nur den leicht meßbaren Auflösungsstrom durch diesen Wert zu dividieren, um f zu erhalten.

Die genaue Ermittlung des gesamten Defektelektronenstromes zur Oberfläche unter den Bedingungen des Auflösungsversuches ist schwierig. BRATTAIN und GARRETT haben deshalb nur die leichter meßbare Erhöhung des Defektelektronenstromes bei Belichten $\Delta j_\oplus$ und die dadurch bewirkte Erhöhung des Gesamtauflösungsstromes Δj^+ zur Bestimmung des Verstärkungsfaktors benutzt. Der so definierte Verstärkungsfaktor f^*:

$$f^* \equiv \frac{\Delta j^+}{\Delta j_\oplus} \tag{2}$$

ist demnach der mittlere Multiplikationsfaktor für die zusätzlich injizierten Defektelektronen und ist nur dann identisch mit f, wenn m konstant ist. BRATTAIN und GARRETT[1] fanden nach dieser Methode Werte für f^* zwischen 1,4 bis 1,8. Auch UHLIR[2] ermittelte durch Experimente mit Belichten als Wert für $f^* \approx 1{,}4$.

Wir haben diesen Multiplikationsfaktor etwas genauer untersucht, vor allem, um seine Konstanz zu prüfen. Dabei wurden die Defektelektronen durch den gleichzeitigen Ablauf einer Reduktionsreaktion an der Oberfläche injiziert, bei der wir sicher wußten, daß alle zur

[2] A. UHLIR jr., Bell System techn. J. **35** (1956) 333.

Reduktion benötigten Elektronen aus dem Valenzband entnommen wurden[3,4], die Reduktion also geschrieben werden muß als:

$$[Ox]^+ \rightarrow [Red] + \oplus.$$

Als solche Oxydationsmittel hatten sich die Systeme $K_3[Fe(CN)_6]$ in $NaOH$[3] und $Ce(SO_4)_2$ in H_2SO_4[4] erwiesen.

Der zusätzliche Defektelektronenstrom $\Delta j_\oplus$ zur Oberfläche ist dann sehr einfach bestimmbar durch Messen des kathodischen Grenzstromes für die Reduktion des Oxydationsmittels in einem Polarisationsbereich, in dem sich das Germanium nur noch unmerklich auflöst und noch keine H_2-Entwicklung stattfindet[4]. Man kann den Injektionsstrom durch Änderung der Konzentration des Oxydationsmittels oder durch Änderung der Rührung sehr leicht und in weitem Umfang variieren und hat zudem noch den Vorteil, daß die Erzeugung der Defektelektronen direkt in der Oberfläche erfolgt, wo sie für die Auflösung des Germaniums gebraucht werden.

Experimentelles und Auswertung

Die Messungen wurden in der früher beschriebenen Zelle durchgeführt. Wir verwendeten auch im wesentlichen die dort beschriebenen n-leitenden Germanium-Elektroden mit verschiedener Dotierung[5,*]. Die Lösung wurde mit einem Magnetrührer unter Stickstoff-Atmosphäre bewegt, dessen Geschwindigkeit in weiten Grenzen variiert werden konnte. Gemessen wurden: der anodische Grenzstrom ${}_0j_{gr}^+$ für die Germanium-Auflösung im oxydationsmittelfreien Elektrolyten, der kathodische Grenzstrom j_{gr}^- für die Reduktion des Oxydationsmittels und der anodische Grenzstrom j_{gr} in Gegenwart des Oxydationsmittels. j_{gr}^- entspricht dem Defektelektroneninjektionsstrom $\Delta j_\ominus$. Der gesamte Auflösungsstrom j_{gr}^+ berechnet sich aus der Beziehung:

$$j_{gr}^+ = j_{gr} + j_{gr}^-. \tag{3}$$

---

* Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß in der zitierten Arbeit[5] die Angaben über die zur Dotierung verwandten Elemente vertauscht worden waren. Die p-leitenden Proben waren mit Ga, die n-leitenden mit Sb dotiert.

[3] H. GERISCHER und F. BECK, Z. physik. Chem. Neue Folge **13** (1957) 389.

[4] F. BECK und H. GERISCHER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 943.

[5] F. BECK und H. GERISCHER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 500.

Entsprechend erhält man die Erhöhung des Auflösungsgrenzstromes Δj_{gr}^{+} aus der Beziehung:

$$\Delta j_{gr}^{+} = j_{gr} + j_{gr}^{-} - {}_{0}j_{gr}^{+}. \tag{4}$$

Wie sich diese Größen aus den Stromspannungskurven entnehmen lassen, ist in Abb. 1 schematisch dargelegt.

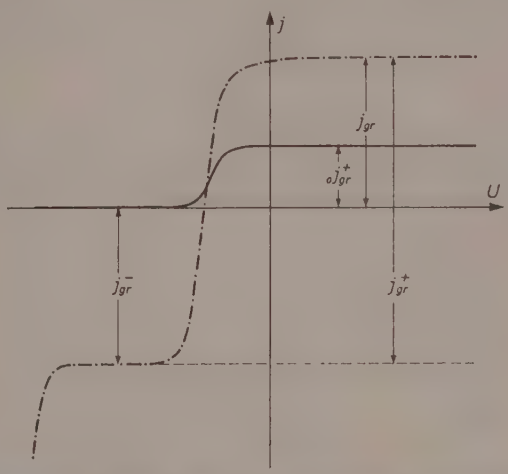


Abb. 1. Schematische Darstellung von Stromspannungskurven ohne Oxydationsmittel — — — und in Gegenwart des Oxydationsmittels —·—·— zur Kennzeichnung der Größen ${}_{0}j_{gr}^{+}$; j_{gr}^{-}; j_{gr}; j_{gr}^{+}

Damit ergibt sich der Faktor f^* zu:

$$f^* = \frac{j_{gr}^{-} + j_{gr} - {}_{0}j_{gr}^{+}}{j_{gr}^{-}} = 1 + \frac{j_{gr} - {}_{0}j_{gr}^{+}}{j_{gr}^{-}}. \tag{5}$$

f dagegen wäre zu errechnen aus:

$$f = \frac{j_{gr}^{-} + j_{gr}}{j_{gr}^{-} + {}_{0}j_{\oplus}}, \tag{6}$$

wobei ${}_{0}j_{\oplus}$ der normale Defektelektronengrenzstrom aus dem Inneren einschließlich Oberflächengeneration ist.

Zwischen f und f^* besteht der Zusammenhang:

$$f = \frac{f_0 + \frac{\Delta j_{\oplus}}{{}_{0}j_{\oplus}} f^*}{1 + \frac{\Delta j_{\oplus}}{{}_{0}j_{\oplus}}}, \tag{7}$$

wobei $f_0 = \frac{{}_0j_{gr}^{+}}{{}_0j_{\oplus}}$ der Multiplikationsfaktor beim normalen Auflösungsgrenzstrom ist.

Versuchsergebnisse

Abb. 2 zeigt die Versuchsergebnisse für 4 verschiedene, n-leitende Germanium-Elektroden in 0,1 n $NaOH$-Lösung bei Verwendung von $K_3[Fe(CN)_6]$ als Oxydationsmittel. Es ist aufgetragen: die Gesamt-Auflösungsstromdichte j_{gr}^{+} gegen die Injektionsstromdichte j_{gr}^{-}. Abb. 3 zeigt den unteren Teil des Diagramms 1 als Ausschnitt in größerem Maßstab. Die auf der Ordinate liegenden Meßpunkte geben den normalen Auflösungsgrenzstrom ${}_0j_{gr}^{+}$ für die einzelnen Proben.

Abb. 4 zeigt eine Umrechnung dieser Ergebnisse auf f^* in Abhängigkeit von der Injektionsstromdichte für die gleichen Versuchsbedingungen.

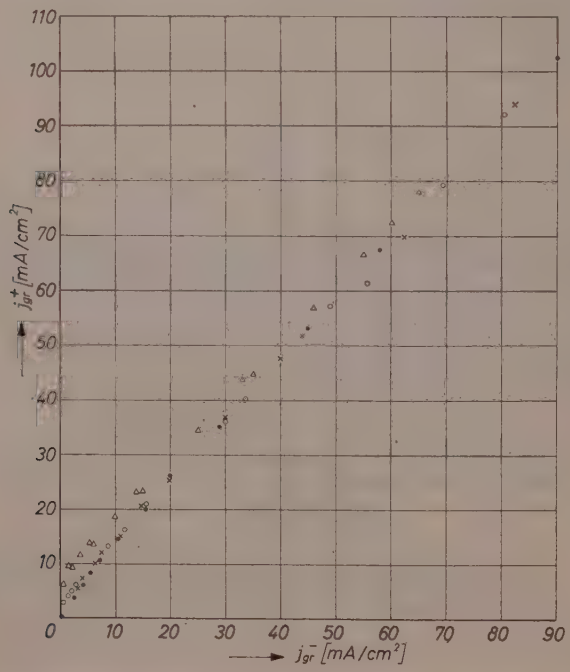


Abb. 2. Auflösungsgrenzstrom des Germaniums (j_{gr}^{+}) in Abhängigkeit von dem Defektelektronen-Injektionsstrom ($\Delta j_{\oplus} = j_{gr}^{-}$) an 4 verschieden n-leitenden Germanium-Elektroden. • n — 0,08 Ohm cm; × n — 1,5 Ohm cm; ○ n — 9,7 Ohm cm; △ n — 21 Ohm cm. Lösung: 0,1 n $NaOH$ mit Zusatz von $K_3[Fe(CN)_6]$

Schließlich sind in Abb. 5 Resultate in 1 n H_2SO_4 wiedergegeben, bei denen als Injektionsmittel für Defektelektronen $Ce(SO_4)_2$ verwendet wurde.

Die Ergebnisse zeigen unmittelbar, daß die Größe f^* bei kleiner Defektelektronenzufuhr keinesfalls konstant ist. Es besteht also keine stöchiometrische Beziehung für den Defektelektronenverbrauch, sondern dieser steigt an, je mehr Defektelektronen zur Phasengrenze zugeführt werden, und f^* fällt entsprechend ab.

Diskussion

Nachdem von Brattain und Garrett[1] der Nachweis erbracht worden war, daß Defektelektronen an der Auflösung des Germaniums beteiligt sein müssen, hatte Turner[6] einen Reaktionsmechanismus

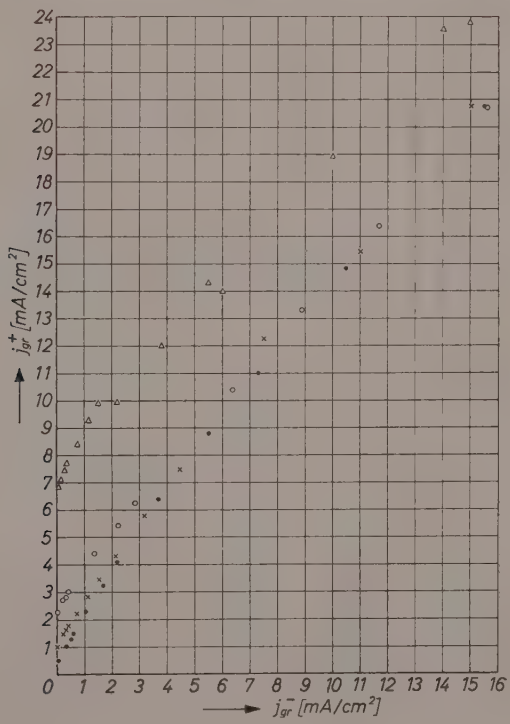


Abb. 3. Ausschnitt aus Abb. 1

[6] D. R. Turner, J. electrochem. Soc. **103** (1956) 252.

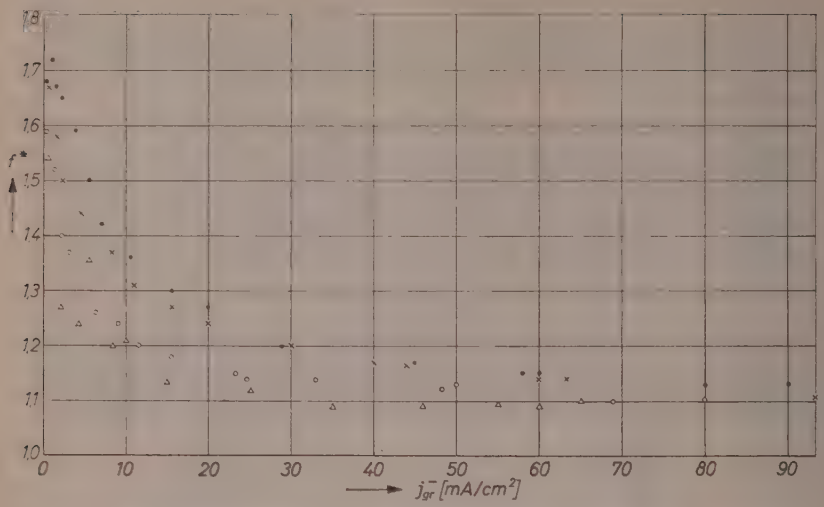


Abb. 4. Multiplikationsfaktor für den zusätzlichen Defektelektroneninjektionsstrom. Elektrodenkennzeichnung und Lösung wie unter Abb. 2

vorgeschlagen, nach dem pro Formelumsatz 2 Defektelektronen verbraucht werden sollten. Wir hatten diesen Mechanismus später modifiziert und dabei gezeigt, daß nur die Teilnahme *eines* Defektelektrons im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sichergestellt ist[5]. Wie weit die restlichen 3 Ladungen pro Formelumsatz ebenfalls durch Defektelektronen zugeführt oder über das Leitband als Leitelektronen abgeführt werden, blieb offen. Die hier wiedergegebenen Resultate zeigen, daß die Verteilung auf Defektelektronen und Leitelektronen vom Angebot an Defektelektronen in der Oberfläche abhängt. Diese Verteilung

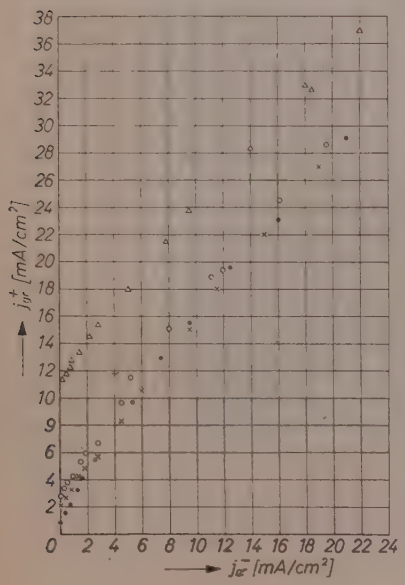


Abb. 5. Auflösungsgrenzstrom des Germaniums (j_{gr}^+) in Abhängigkeit von dem Defektelektroneninjektionsstrom ($\Delta j_{\oplus} = j_{gr}^-$) an denselben Elektroden wie in Abb. 2. Lösung: 1 n H_2SO_4 mit Zusatz von $Ce(SO_{42})$

erfolgt nach statistischen Gesetzen, wie die folgenden Erörterungen zeigen sollen.

Wir wollen uns dazu zunächst überlegen, wie der Verbrauch an Defektelektronen in einem einzelnen Oxydationsschritt von dem Angebot an Defektelektronen abhängen sollte, wenn man eine statistische Verteilung annimmt. Der Oxydationsschritt kann erfolgen entweder durch Aufnahme eines Defektelektrons:

$$\text{a)} \quad A + \oplus \rightarrow A^+$$

oder unter Abgabe eines Elektrons in das Leitband:

$$\text{b)} \quad A \rightarrow A^+ + \ominus.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit für den ersten Vorgang sei v_a, für den zweiten v_b.

Offenbar muß $v_a \sim c_\oplus$ sein, da die Zahl der Defektelektronen sich in hohem Maße ändern kann, während v_b nahezu konstant sein muß, weil sich die Zahl der verfügbaren, unbesetzten Elektronenzustände im Leitband praktisch nicht ändert. Die Wahrscheinlichkeit W_a, daß der Weg a) eingeschlagen wird, ist dann gegeben durch:

$$W_a = \frac{k_a c_\oplus}{k_a c_\oplus + v_b}. \tag{8}$$

Im Falle der Oxydation des Germaniums liegt eine Folge von 4 derartigen Reaktionsschritten vor, die wir formal folgendermaßen schreiben wollen:

$$Ge + \oplus \rightarrow Ge^+ \quad \text{oder} \quad Ge \rightarrow Ge^+ + \ominus \tag{I}$$

$$Ge^+ + \oplus \rightarrow Ge^{2+} \quad \text{oder} \quad Ge^+ \rightarrow Ge^{2+} + \ominus \tag{II}$$

$$Ge^{2+} + \oplus \rightarrow Ge^{3+} \quad \text{oder} \quad Ge^{2+} \rightarrow Ge^{3+} + \ominus \tag{III}$$

$$Ge^{3+} + \oplus \rightarrow Ge^{4+} \quad \text{oder} \quad Ge^{3+} \rightarrow Ge^{4+} + \ominus. \tag{IV}$$

Wir nennen $W_{\mathrm{I}} \cdots W_{\mathrm{IV}}$ die Wahrscheinlichkeiten für die Reaktion mit den Defektelektronen und wissen, daß $W_{\mathrm{III}} = 1$ ist im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Für die anderen Wahrscheinlichkeiten nehmen wir Ausdrücke in der Form von Gl. (7) an. Damit erhält man für den Gesamtverbrauch m von Defektelektronen pro Formelumsatz den Ausdruck:

$$m = 1 + \frac{k_{\mathrm{I}} \cdot c_\oplus}{k_{\mathrm{I}} \cdot c_\oplus + v_{\mathrm{I}}} + \frac{k_{\mathrm{II}} \cdot c_\oplus}{k_{\mathrm{II}} \cdot c_\oplus + v_{\mathrm{II}}} + \frac{k_{\mathrm{IV}} \cdot c_\oplus}{k_{\mathrm{IV}} \cdot c_\oplus + v_{\mathrm{IV}}}. \tag{9}$$

Wir benutzen nun noch die früher abgeleitete Beziehung[5,7], daß j^+ näherungsweise proportional $c_\ominus$ in der Oberfläche ist und erhalten nach geringer Umformung:

$$m = 1 + \left(\frac{1}{j^+ + j_{\mathrm{I}}} + \frac{1}{j^+ + j_{\mathrm{II}}} + \frac{1}{j^+ + j_{\mathrm{IV}}}\right) \cdot j^+ \tag{10}$$

wobei alle Konstanten in j_{I}, j_{II} und j_{IV} zusammengefaßt sind.

Um dieses Ergebnis mit den Meßresultaten vergleichen zu können, müssen wir noch versuchen, aus unseren Resultaten m zu errechnen. Dazu fehlt uns die Größe ${}_0j_\ominus$, der Defektelektronenstrom unter den Bedingungen des normalen Grenzstromes. Denn m ergibt sich nach (1) und (6) aus der Beziehung:

$$m = 4\,\frac{{}_0j_\oplus + j_{gr}^-}{j_{gr} + j_{gr}^-}\,. \tag{11}$$

Wir wollen versuchen, ${}_0j_\ominus$ durch eine Extrapolation aus der Auftragung unserer Meßergebnisse in Abb. 3 und 5 zu gewinnen. Die Meßpunkte der Proben mit dem kleinsten Grenzstrom nähern sich am Anfang bei kleinem j_{gr}^- einer Geraden mit der Steigung 2. Da mit abnehmender Defektelektroneninjektion f nur größer werden kann, kann eine lineare Extrapolation der j_{gr}^+-Kurve auf den Schnittpunkt mit der Abszisse höchstens einen zu großen Wert für ${}_0j_\ominus$ liefern.

Um den Betrag ${}_0j_\ominus$ müßte nämlich unser Koordinatenursprung auf der Abszisse nach links verschoben werden, wenn man auf der Abszisse den gesamten Defektelektronenstrom zur Oberfläche auftragen wollte. Wir haben eine solche lineare Extrapolation für die Elektrode mit dem kleinsten Wert für ${}_0j^+_{gr}$ vorgenommen und erhalten damit für die n-0,08 Ohm cm-Elektrode ein: ${}_0j_\oplus = 0{,}27$ mA/cm².

Die anderen ${}_0j_\ominus$-Werte kann man dann auf folgendem Wege ermitteln. Wenn wir annehmen, daß der Auflösungsgrenzstrom bei allen Elektroden in gleicher Weise von der Defektelektronennachlieferung abhängt, dann sollten gleiche Werte für j_{gr}^+ einem gleichen $j_\ominus$ entsprechen. Das heißt die j_{gr}^+-Kurven der Abb. 2, 3 und 5 sollten für die verschiedenen Elektroden um jeweils den Unterschied der ${}_0j_\oplus$-Werte horizontal verschoben sein.

Diese Erwartung bestätigt sich im Rahmen der Streuung der Meßergebnisse bei der Überprüfung. Ausgehend von dem oben extrapolierten Wert für die 0,08 Ohm cm-Elektrode, erhält man so folgende Werte für ${}_0j_\oplus$ in der alkalischen, bzw. sauren Lösung.

---

[7] K. Bohnenkamp und H.-J. Engell, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61** (1957) 1184.

Tabelle. *Extrapolierte Werte für die Defektelektronennachlieferung aus den Germanium-Elektroden*

Elektrode	0,1 n $NaOH$	1 n H_2SO_4
n — 0,08 Ohm cm	0,27 mA/cm²	0,43 mA/cm²
n — 1,5 Ohm cm	0,57 mA/cm²	1,05 mA/cm²
n — 9,7 Ohm cm	1,30 mA/cm²	1,55 mA/cm²
n — 21 Ohm cm	4,30 mA/cm²	6,9 mA/cm²

Mit diesen Werten können wir nun m errechnen. Das Resultat ist für die alkalische Lösung in Abb. 6, für die saure Lösung in Abb. 7 aufgetragen gegen den Auflösungsstrom j_{gr}^{+} als Abszisse. Diese Auftragung gestattet eine Prüfung der in Formel (19) gegebenen Aussage der statistischen Deutung.

Zunächst bestätigt die Tatsache, daß m bei den verschiedenen Elektroden innerhalb der Streuung der Versuchsresultate in gleicher Weise von dem Auflösungsstrom abhängt, unsere oben postulierte Annahme, daß der Defektelektronenverbrauch in erster Linie vom Angebot an Defektelektronen in der Oberfläche abhängt.

Da m in allen Versuchen schon bei kleiner Auflösungsgeschwindigkeit nahe bei oder oberhalb von 2 liegt, muß einer der 3 nicht geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritte eine sehr große Wahrscheinlichkeit für den Verbrauch eines Defektelektrons besitzen. Vermutlich ist dies der Schritt I oder II. Eine der Konstanten j_{I} oder j_{II} wäre demnach sehr klein. Der rasche Anstieg auf $m > 3$ zeigt, daß eine weitere Konstante in der Größenordnung einiger mA/cm² liegen muß, der spätere, langsame Anstieg legt nahe, daß die dritte Konstante eine Zehnerpotenz höher liegt. Bei extrem hoher, hier nicht erzielter Defektelektronenzufuhr sollte m den Maximalwert 4 nahezu erreichen.

In Abb. 6 ist eine nach Gl. (19) berechnete Kurve eingezeichnet, deren Parameter so gewählt sind, daß der Verlauf der Meßpunkte befriedigend wiedergegeben wird. Daß eine solche Anpassung möglich ist, bestätigt unsere Annahme von der statistischen Verteilung der Oxydationsschritte auf die Möglichkeiten (a) oder (b) im oben gegebenen Schema. Die Resultate in saurer Lösung (vgl. Abb. 7) streuen stärker. Der Meßbereich war hier für einen Vergleich mit der Theorie nicht ausgedehnt genug, zumal der Anstieg von m langsamer erfolgt.

Selbstverständlich sind die Vorgänge in den Einzelheiten noch komplizierter. Die Präparation der Germanium-Elektroden und die Zusammensetzung der Lösung haben einen deutlichen Einfluß, wie schon

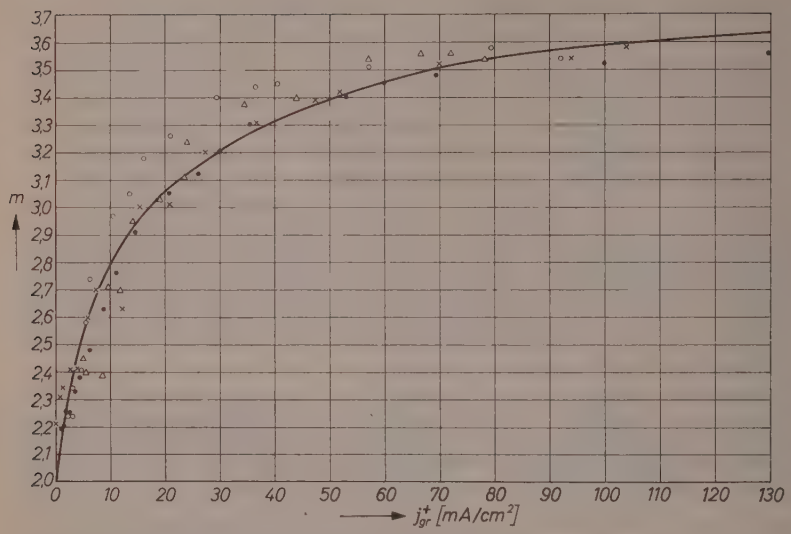


Abb. 6. Defektelektronenverbrauch pro Formelumsatz in Abhängigkeit von der Germaniumauflösung. Elektrodenkennzeichnung und Lösung wie unter Abb. 2, ausgezogene Kurve berechnet nach Formel (10) mit den Parametern: $j_{I} = 0$; $j_{II} = 6$ mA/cm²; $j_{IV} = 50$ mA/cm²

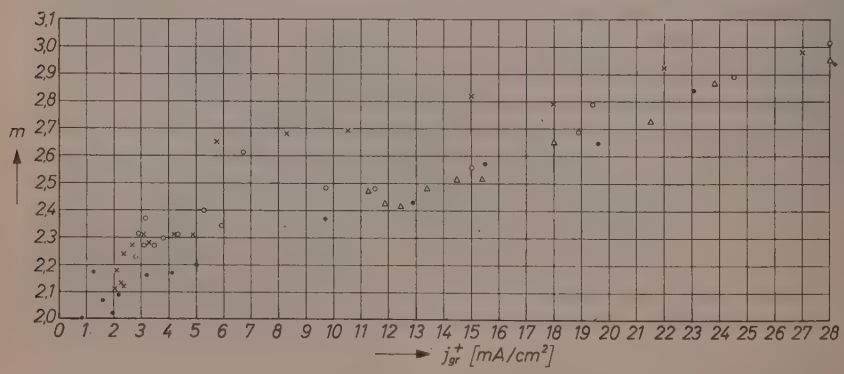


Abb. 7. Defektelektronenverbrauch in Abhängigkeit vom Auflösungsgrenzstrom, jedoch in saurer Lösung (vgl. Abb. 5)

der Unterschied der Resultate in alkalischer und saurer Lösung zeigt. Auch die Orientierung der Oberfläche könnte einen Einfluß haben, was hier nicht überprüft wurde. In groben Zügen kann jedoch das hier gegebene einfachste Schema die Beobachtungen bereits erklären.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sehr für die Förderung dieser Untersuchung. Ebenso gilt unser Dank erneut Herrn Prof. Seiler und Dipl.-Phys. Schuegraf für die Überlassung der Germaniumproben. Fräulein I. Mattes sind wir für die selbständige Durchführung einer großen Zahl der Versuche sehr zu Dank verpflichtet.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 390–404 (1960)

Zur phänomenologischen und statistischen Thermodynamik von Polymerlösungen

Von

G. V. Schulz, H. Inagaki* und R. Kirste

Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 31. 11. 59)

Der zweite osmotische Virialkoeffizient der Lösungen von Polymeren läßt sich in der Umgebung des Thetapunktes in eine Reihe nach der Temperatur entwickeln, deren Koeffizienten einer statistisch-thermodynamischen Deutung zugänglich sind. Für endotherme Lösungen ergeben sich einige Beziehungen zwischen Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie, die in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten stehen, und die unter anderem auch dazu benutzt werden können, aus Messungen bei höherer Temperatur die Lage des Thetapunktes abzuschätzen. Im besonderen zeigt sich:

1. Am Thetapunkt, der Temperatur, bei welcher der 2. Virialkoeffizient verschwindet, sind Polymerlösungen nicht ideal sondern pseudoideal, d. h. starke Effekte der Verdünnungsenthalpie und Verdünnungsentropie kompensieren sich bei dieser Temperatur.

2. In einer größeren Umgebung von θ ist das Verhältnis von Verdünnungsenthalpie und Verdünnungsentropie unabhängig von der Konzentration konstant ($= \theta$).

I. Einleitung

In den letzten Jahren hat dank der Arbeit einer größeren Zahl von Forschern[1–8] die statistische Thermodynamik Hochpolymerer so große Fortschritte gemacht, daß im Bereich verdünnter Lösungen ein modell-

---

* Ständige Anschrift: Institute for Chemical Research, Kyoto University.

[1] P. J. Flory und W. R. Krigbaum, J. chem. Physics **18** (1950) 1086.

[2] B. H. Zimm, J. chem. Physics **14** (1946) 164; B. H. Zimm, W. Stockmayer und M. Fixman, ebenda **21** (1953) 1710.

[3] A. Münster, Makromolekulare Chem. **2** (1948) 227; Trans. Faraday Soc. **49** (1953) 1; vgl. auch A. Münster, „Statistische Thermodynamik hochmolekularer Lösungen" in „Die Physik der Hochpolymeren" (H. A. Stuart, Springer-Verlag, Berlin 1953) Bd. II.

mäßiges Verständnis der thermodynamischen Phänomene angebahnt ist[9]. Die von verschiedenen Autoren auf zum Teil ziemlich unterschiedlichen Wegen abgeleiteten Beziehungen lassen sich auf einen übereinstimmenden Formalismus bringen, so daß sie sich nur im Zahlenwert (nicht mehr in der Größenordnung) bestimmter Konstanten, die experimentell ermittelt werden können, unterscheiden.

Diese Theorien gehen vom 2. Virialkoeffizienten A_2 des osmotischen Druckes π aus, der durch die Gleichung

$$\pi = RT\left(\frac{c}{M} + A_2 c^2 + \ldots\right) \tag{1}$$

definiert ist (M, c = Molekulargewicht und Konzentration des Polymeren). Für die Temperaturabhängigkeit von A_2 ergeben die statistischen Theorien übereinstimmend eine Reihe der Form

$$A_2 = a_{21}\left(1 - \frac{\theta}{T}\right) - a_{22}\left(1 - \frac{\theta}{T}\right)^2 + \ldots, \tag{2}$$

deren Koeffizienten weiter unten (Abschnitt III) besprochen werden.

Bei der Temperatur θ, auf deren Bedeutung besonders FLORY[1] hingewiesen hat, verschwindet der 2. Virialkoeffizient; sie entspricht also der BOYLE-Temperatur der Gase. Oberhalb θ ist der 2. Virialkoeffizient positiv, unterhalb negativ. Da nur in endothermen Systemen (Lösungsmittel + Polymer) eine θ-Temperatur auftritt, ist Gl. (2) wie auch die aus ihr abgeleiteten Gleichungen nur auf solche Systeme anwendbar[1,10].

Bei phänomenologisch thermodynamischem Vorgehen erweist es sich oft als zweckmäßiger, eine etwas andere Definition des 2. Virialkoeffizienten zu verwenden, indem man von der Reihe

$$\pi = \frac{RTc}{M} + Bc^2 + \ldots \tag{3}$$

---

[4] T. B. GRIMLEY, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **212** (1952) 339.

[5] A. ISIHARA und R. KOYAMA, J. chem. Physics **25** (1956) 712; R. KOYAMA, J. Polymer. Sci. **35** (1959) 247.

[6] A. C. ALBRECHT, J. chem. Physics **27** (1957) 1002.

[7] T. A. OROFINO und P. J. FLORY, J. chem. Physics **26** (1957) 1067.

[8] M. KURATA und H. YAMAKAWA, J. chem. Physics **29** (1958) 311; H. YAMAKAWA, J. Phys. Soc. Japan **13** (1958) 87.

[9] G. V. SCHULZ und H. CRAUBNER, J. Polymer Sci. **28** (1958) 462; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 301.

[10] G. V. SCHULZ und A. HORBACH, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 377; vgl. auch G. V. SCHULZ und A. MÜNSTER, Internationales Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden 1959 (Verlag Chemie).

ausgeht. Man bleibt dann in engerem Zusammenhang mit dem chemischen Potential $\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^{\circ}$ des Lösungsmittels, das mit dem osmotischen Druck in der direkten Beziehung

$$-\Delta\mu_1 = \pi\,\bar{v}_1 \tag{4}$$

steht ($\bar{v}_1$ partielles Molvolumen des Lösungsmittels). Man kann daher den osmotischen Druck auch als das Lösungsmittelpotential pro cm³ auffassen, was eine besonders einfache (wenn auch nur angenäherte) Behandlung von Mischlösungsmitteln erlaubt. Ein Vergleich von (1) und (3) ergibt

$$B = RTA_2 \text{ usw.,} \tag{5}$$

was einen leichten Übergang von der Reihe (1) zur Reihe (3) ermöglicht.

Vom Standpunkt der phänomenologischen Thermodynamik aus interessiert besonders der Zusammenhang zwischen dem chemischen Potential des Lösungsmittels und der differentiellen Verdünnungswärme (Δh_1) und Verdünnungsentropie (Δs_1), die durch die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung

$$\Delta\mu_1 = \Delta h_1 - T\Delta s_1 \tag{6}$$

verknüpft sind. Hieraus ergibt sich ein vertieftes Verständnis der Verhältnisse bei der θ-Temperatur. Bei dieser verschwindet wegen (2) der 2. Virialkoeffizient, jedoch wäre es irreführend, eine solche Lösung als ideal zu bezeichnen, wie es gelegentlich geschieht. Eine ideale Lösung ist bekanntlich durch die *beiden* Gleichungen

$$\Delta\mu_1^{id} = -T\Delta s_1^{id} = RT \ln x_1 \tag{7}$$

und

$$\Delta h_1 = 0 \tag{8}$$

(x_1 = Molenbruch des Lösungsmittels) definiert. Das Verschwinden des 2. Virialkoeffizienten und damit das Auftreten des Idealwertes für das chemische Potential kann aber auch dadurch zustande kommen, daß eine endliche Verdünnungswärme durch eine gleichgroße Zusatzentropie kompensiert wird. Lösungen, bei denen das zutrifft, bezeichnet man zweckmäßig als pseudoideal[11]. In einer früheren Arbeit wurde gezeigt, daß makromolekulare Lösungen an ihrem θ-Punkt grundsätzlich nicht ideal sondern pseudoideal sind[11].

---

[11] G. V. Schulz und H.-J. Cantow, Z. Elektrochemie., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 517.

Messungen der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Drucks[12,13] und der Lichtstreuung[14] ergeben ferner, daß in der Umgebung der θ-Temperatur besonders große Verdünnungswärmen und Verdünnungsentropien auftreten. Es ist das Ziel dieser Arbeit, diese Beziehungen zwischen Verdünnungswärme, Verdünnungsentropie und θ-Temperatur in formal übersichtlicher Weise darzustellen und sodann diesen Formalismus einerseits an die Experimente, andererseits an die statistischen Theorien möglichst eng anzuschließen.

II. Phänomenologische Beziehungen zwischen dem 2. Virialkoeffizienten, dem Enthalpie- und dem Entropiekoeffizienten

Definiert man Zusatzpotential und Zusatzentropie (Exzeßgrößen) durch die Gleichungen

$$\Delta\mu_1^E = \Delta\mu_1 - RT \ln x_1 \approx \Delta\mu_1 + \bar{v}_1 RT \frac{c}{M}, \tag{9}$$

$$\Delta s_1^E = \Delta s_1 + R \ln x_1, \tag{10}$$

so ergibt ein Vergleich mit (6)

$$\Delta\mu_1^E = \Delta h_1 - T\Delta s_1^E. \tag{11}$$

Aus dem Vergleich mit (3) und (4) folgt für Lösungen niedriger Konzentration, bei welchen der 3. und höhere Virialkoeffizienten nicht zu berücksichtigen sind,

$$B = -\Delta\mu_1^E/\bar{v}_1 c^2. \tag{12a}$$

Definiert man in Analogie dazu

$$B_H = -\Delta h_1/\bar{v}_1 c^2 \quad \text{und} \quad B_S = T\Delta s_1^E/\bar{v}_1 c^2, \tag{12b, c}$$

so wird aus (11)

$$B = B_H + B_S. \tag{13}$$

Hierdurch ist der 2. Virialkoeffizient in einen Enthalpie- und einen Entropiekoeffizienten aufgeteilt.

---

[12] G. V. Schulz und H. Doll, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 248; **57** (1953) 841.

[13] G. V. Schulz und H. Hellfritz, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 835.

[14] H.-J. Cantow, Z. physik. Chem. Neue Folge **7** (1956) 58.

Diese Größen sind wegen $\Delta s_1^E = -\partial \Delta \mu_1^E / \partial T$ experimentell leicht zu bestimmen. Es ergibt sich (vgl. Anhang):

$$B_S = T \frac{\partial B}{\partial T} - \varkappa T B \tag{14}$$

$$B_H = B - T \frac{\partial B}{\partial T} + \varkappa T B. \tag{15}$$

Bequemer zu handhaben sind die Größen

$$B_S^* = T \frac{\partial B}{\partial T} \tag{14a}$$

und

$$B_H^* = B - T \frac{\partial B}{\partial T}. \tag{15a}$$

In der Umgebung der θ-Temperatur ist $\varkappa B T$ zu vernachlässigen, da $B \ll B_S^*$ ist. Bei exothermen Lösungen resultieren jedoch erhebliche Fehler, wenn man diesen Term vernachlässigt.

Wir können jetzt bei Zugrundelegung der Reihe (2) einige Voraussagen über das Verhalten der Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie in der Umgebung der θ-Temperatur machen. Die der Gleichung (2) analoge Reihe für B lautet

$$B = b_1 (T - \theta) - \frac{b_2}{T} (T - \theta)^2 + \ldots, \tag{16}$$

wobei

$$b_1 = R a_{21},\ b_2 = R a_{22} \text{ usw.}$$

ist.

Setzen wir (16) in (14a) ein, so erhalten wir

$$-B_H^* = \theta \left[b_1 - 2 b_2 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) + 3 b_3 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right)^2 - \ldots \right] \tag{17}$$

$$B_S^* = T \left[b_1 - b_2 \left(1 - \frac{\theta^2}{T^2}\right) + \ldots \right], \tag{18}$$

und für das Verhältnis der beiden Koeffizienten

$$-\frac{B_H^*}{B_S^*} = \frac{\theta}{T} \left[1 - \frac{b_2}{b_1} \left(1 - \frac{\theta}{T}\right)^2 + \ldots \right]. \tag{19}$$

Verwenden wir die Koeffizienten der Reihe (2), so erhalten wir

$$-B_H^* = R\theta \left[a_{21} - 2 \frac{a_{22}}{a_{21}} \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) + \ldots \right] \tag{17a}$$

$$B_S^* = RT \left[a_{21} - \frac{a_{22}}{a_{21}} \left(1 - \frac{\theta^2}{T^2}\right) + \ldots \right] \tag{18a}$$

$$-\frac{B_H^*}{B_S^*} = \frac{\theta}{T} \left[1 - \frac{a_{22}}{a_{21}} \left(1 - \frac{\theta}{T}\right)^2 + \ldots \right]. \tag{19a}$$

Wie im nächsten Abschnitt näher begründet wird, liegt das Verhältnis b_2/b_1 bzw. a_{22}/a_{21} je nach dem Molekulargewicht in der Größenordnung 1 bis 10, so daß die Reihen in einer Umgebung der θ-Temperatur gut konvergieren, die um so größer ist, je niedriger das Molekulargewicht ist.

Für den θ-Punkt selbst ist natürlich, da hier B definitionsgemäß verschwindet, $B_H{}^* = -B_S{}^*$; jedoch auch in einem größeren Bereich in der Umgebung von θ gilt $|B_H| \gg |B|$ und $|B_S| \gg |B|$, denn aus einem Vergleich von (16), (17) und (18) ergibt sich

$$B_H{}^* = -\frac{B}{1-\theta/T} \cdot \frac{\theta}{T}\left[1 - \frac{b_2}{b_1}\left(1 - \frac{\theta}{T}\right) + \ldots\right] \tag{20}$$

und

$$B_S{}^* = \frac{B}{1-\theta/T}\left[1 - \frac{b_2}{b_1}\left(1 - \frac{\theta}{T}\right) + \ldots\right]. \tag{21}$$

Wenn beispielsweise T in der Umgebung von 300 °K liegt, sind somit die Absolutwerte von $B_H{}^*$ und $B_S{}^*$ innerhalb 30° über und unter der θ-Temperatur um mindestens eine Größenordnung höher als B.

Vergleichen wir die Beziehungen (13a, b und c) mit (19), so ergibt sich in der Umgebung von θ ein interessanter Zusammenhang zwischen den differentiellen Verdünnungswärmen und Verdünnungsentropien. Er ist nämlich

$$\frac{\Delta h_1}{\Delta s_1} = \theta\left[1 - \frac{b_2}{b_1}\left(1 - \frac{\theta}{T}\right)^2 + \ldots\right]. \tag{22}$$

Das bedeutet, daß in der Umgebung von θ die Verdünnungswärme und die Verdünnungsentropie in einem annähernd konstanten und von der Konzentration unabhängigen Verhältnis zueinander stehen.

Oft ist es von Interesse, θ aus Messungen bei einer beliebigen (allerdings nicht zu weit von θ entfernten) Temperatur zu berechnen oder wenigstens abzuschätzen. Man kann hierzu die aus (19) folgende Näherungsgleichung

$$\theta = -\frac{B_H{}^*}{B_S{}^*}\, T\left[1 + \frac{b_2}{b_1}\left(1 + \frac{B_H{}^*}{B_S{}^*}\right)^2 - \ldots\right] \tag{23}$$

verwenden. Um den 2. Term in der Klammer auszuwerten, muß $b_2/b_1 = a_{22}/a_{21}$ bekannt sein. Dieser Quotient läßt sich aus statistisch-thermodynamischen Daten abschätzen, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird.

III. Beziehungen zur statistischen Thermodynamik

Es ist bekannt, daß alle bis heute auf Grund der McMillan-Mayerschen Theorie[15] gemachten statistisch-thermodynamischen Theorien der Kettenpolymerlösungen, so weit sie sich auf den 2. Virialkoeffizienten beziehen, sich *allgemein* in die Form

$$A_2 = (N_L\, \beta / 2\, M_0^2)\, h(z) \tag{24a}$$

bringen lassen[6,16]. Hierbei sind N_L die Loschmidtsche Zahl, β das binäre Cluster-Integral

$$\beta = 4\,\pi \int_0^\infty (1 - e^{-u(r)/kT})\, r^2\, dr, \tag{25}$$

wobei $u(r)$ ein vom Abstand r abhängiges mittleres Potential und M_0 das Molekulargewicht des Segmentes ist. Die Funktion $h(z)$ stellt den Wechselwirkungseffekt der einfachen, doppelten und mehrfachen Kontakte zwischen den Segmenten dar und kann in der Umgebung der θ-Temperatur durch die Reihe

$$h(z) = 1 - \gamma_1 z + \gamma_2 z^2 - \ldots \tag{26a}$$

mit

$$z = (3/2\,\pi)^{3/2}\, \beta\, a^{-3}\, (M/M_0)^{1/2} \tag{26b}$$

ausgedrückt werden, wobei a die „Bindungslänge" und $\gamma_1, \gamma_2, \ldots$ numerische Konstanten sind. Die Konstante γ_1 bezieht sich z. B. auf den „Doppelkontakt", und ihr Betrag hängt mit der jeweils in die Berechnung des Phasenintegrals für die Segmentverteilung hineingesteckte Annahme bzw. mathematische Näherung zusammen. Bisher wurden Werte zwischen 0,919 und 2,865 für γ_1 berechnet. Der theoretisch genaueste Wert scheint jedoch $\gamma_1 = 2{,}865$ zu sein[6,7,16].

Unter der Voraussetzung, daß die exponentielle Funktion in Gleichung (25) durch $[1 - (u/kT)]$ angenähert werden kann, erhält man, wie Kurata und Yamakawa gezeigt haben[8], einen Ausdruck der Form

$$A_2 = A_2^0 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right)(1 - \gamma_1 z + \gamma_2 z^2 - \ldots) \tag{24b}$$

mit $A_2^0 = 2\,\pi N_L\, d^3/3\, M_0^2$ und

$$z = \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{d}{a}\right)^3 \left(\frac{M}{M_0}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{\theta}{T}\right), \tag{26c}$$

---

[15] W. G. McMillan und J. E. Mayer, J. chem. Physics **13** (1945) 276.

[16] W. H. Stockmayer, Makromolekulare Chem. **35** (1960) 54.

wobei d der Durchmesser des Segmentes ist. Vergleicht man Gleichung (24b) und (26c) mit (2), so ergibt sich

$$\frac{a_{22}}{a_{21}} = \frac{b_2}{b_1} = \gamma_1 \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{d}{a}\right)^3 \left(\frac{M}{M_0}\right)^{1/2}. \tag{27}$$

Die Größenordnung dieses Quotienten hängt mit dem molekularen Modell zusammen, durch welches man die drei Parameter a, d und M_0, welche sich auf zwei unabhängige Parameter zurückführen lassen, interpretiert[16]. Auf Grund entsprechender Experimente kann man die Verhältnisse $a/M_0^{1/2}$ und $d/M_0^{2/3}$ ausrechnen. SCHULZ und KIRSTE[17] finden z. B. für Polymethylmethacrylat in Butylchlorid $a/M_0^{1/2} \approx 6 \cdot 10^{-9}$ cm und $d/M_0^{2/3} \approx 1 \cdot 10^{-9}$ cm. Die nach diesen Zahlen berechneten Werte von a_{22}/a_{21} sind 1,85 bzw. 6,1 bzw. 18,5 für die Molekulargewichte 10^4 bzw. 10^5 bzw. 10^6, wobei $\gamma_1 = 2{,}865$ gesetzt ist.

Man kann diesen Quotienten auch auf Grund des Segmentmodells von W. KUHN abschätzen: Die Größe M_0 würde danach einem statistischen Fadenelement entsprechen; dessen Größenordnung beträgt rund 10 Grundmoleküle, so daß $M_0 \approx 10^3$, somit das letzte Glied in (27) etwa $(M \cdot 10^{-3})^{1/2}$ ist. d/a ist das Verhältnis des Durchmessers zur Länge eines Segmentes und liegt im Durchschnitt zwischen $^1/_2$ und $^2/_3$ [8,17], also $(d/a)^3 \approx 0{,}2$. Somit ist, wenn man $\gamma_1 = 2$ setzt, $a_{22}/a_{21} \approx 0{,}4 \cdot (M \cdot 10^{-3})^{1/2}$. Für die Molekulargewichte 10^4 bzw. 10^5 bzw. 10^6 wäre demnach a_{22}/a_{21} etwa gleich 1,3 bzw. 4 bzw. 13. Die nachfolgend beschriebenen Versuche zeigen, daß durch diese Abschätzung die Größenordnung richtig getroffen wird.

IV. Experimentelle Prüfung der abgeleiteten Beziehungen an Lösungen von Polymethylmethacrylat

a) Versuchsmethoden

Die Größen B, B_H, B_S erhält man durch Messung der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Drucks[12,13] oder der Lichtstreuung[14], die in den angeführten Arbeiten ausführlich beschrieben sind. Zur Gewinnung der im Abschnitt III verwendeten statistischen Parameter müssen die Abmessungen des Knäuels bestimmt werden, was durch Messung der Viskosität bzw. der Winkelabhängigkeit des Streulichts geschieht. Die speziellen Auswertungsmethoden sind sehr vielseitig, wie

[17] G. V. SCHULZ und R. KIRSTE, Kurzmitteilung IUPAC-Kolloquium in Wiesbaden 1959.

man aus den zusammenfassenden Berichten von Peterlin[18], Kurata[19] und Stockmayer[16] ersieht, die kürzlich auf dem internationalen Symposium für Makromoleküle in Wiesbaden (1959) gegeben wurden.

In der vorliegenden Arbeit wurde der 2. Viralkoeffizient von Polymethylmethacrylaten in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen in Abhängigkeit von der Temperatur durch Lichtstreuungsmessungen bestimmt. Die beiden Komponenten der Gemische (Butanon und Isopropanol) haben gleichen Brechungsindex.

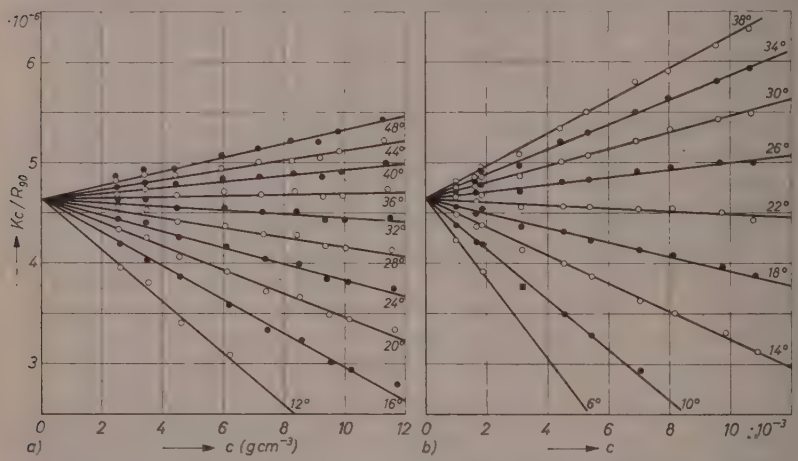


Abb. 1. Lichtstreuung von Polymethylmethacrylat in Abhängigkeit von der Konzentration bei verschiedenen Temperaturen. a) in Butylchlorid; b) in Butanon + 50 Volumprozent Isopropanol; Auftragung nach Gl. (28)

Das Polymethylmethacrylat war fraktioniert. Sein Molekulargewicht war in allen Lösungsmitteln übereinstimmend 210000, seine Knäueldimensionen klein gegen die Lichtwellenlänge, so daß seine Streuung praktisch keine Dissymmetrie zeigte. Die Messungen wurden daher bei einem Winkel von 90° gemacht.

Der 2. Virialkoeffizient ergibt sich dann aus der Gleichung von Debye

$$\frac{Kc}{R_{90}} = \frac{1}{M} + 2\frac{Bc}{RT} \cdots, \tag{28}$$

[18] A. Peterlin, Makromolekulare Chem. **34** (1959) 89.

[19] M. Kurata, H. Yamakawa und H. Utiyama, ebenda.

worin c die Polymerkonzentration in g cm^{-3}, R_{90} die Streuintensität (RAYLEIGH-Verhältnis) beim Winkel 90°, M das Molekulargewicht des Polymeren und K eine optische Konstante ist. Die in Abb. 1a und b nach Gleichung (26) aufgetragenen Kurven* haben die Neigung

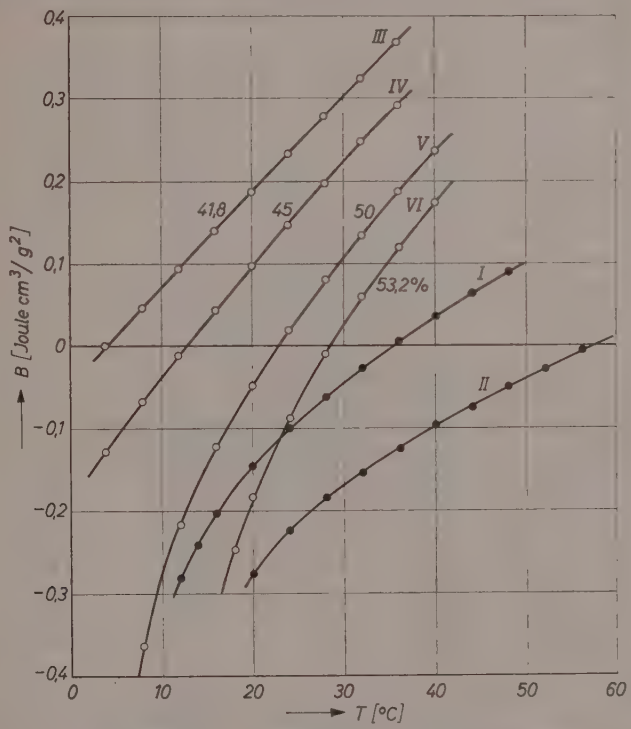


Abb. 2. 2. Virialkoeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur für Polymethylmethacrylat (M = 210000) in verschiedenen Lösungsmitteln. *I* Butylchlorid, *II* Isoamylacetat, *III* bis *VI* Mischungen von Butanon-Isopropanol mit steigendem Prozentgehalt Isopropanol

$2B/RT$. Man sieht, daß in dem verwendeten Konzentrationsbereich kein 3. Virialkoeffizient zu berücksichtigen ist, und daß der Gang von B mit der Temperatur gut meßbar ist.

In Abb. 2 sind die aus diesen Diagrammen berechneten B-Werte in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Man erkennt, daß für

* Diplomarbeit R. KIRSTE, Mainz (1958).

diese sechs Systeme Thetapunkte im Bereich von 4 °C bis 58 °C existieren. Neigung und Krümmung der Kurven sind ausreichend genau faßbar, um aus ihnen B_S und B_H nach den Gleichungen (14) und (15) zu berechnen. Da $B \ll B_S$ ist, kann man den Term $\varkappa T B$ vernachlässigen.

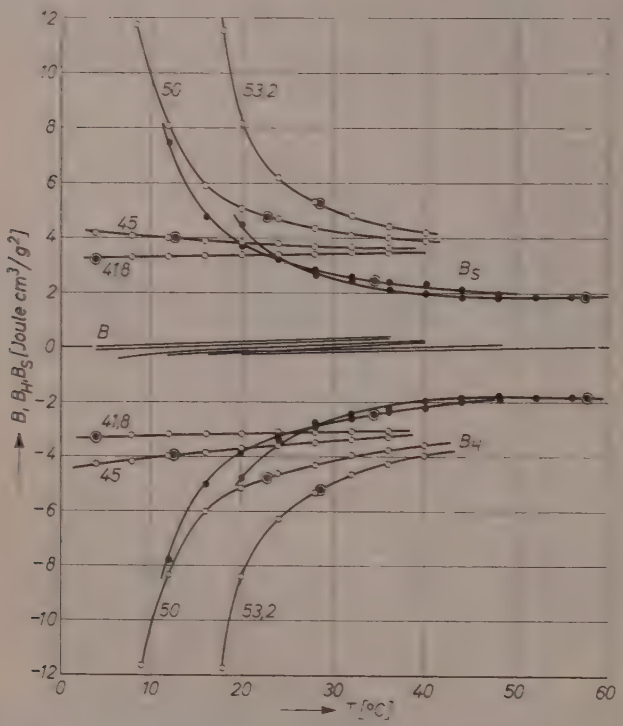


Abb. 3. Virialkoeffizienten von Polymethylmethacrylat (Molekulargewicht 210000) in verschiedenen Lösungsmitteln. -●- Butylchlorid und Isoamylacetat, -○- Butanon-Isopropanol in verschiedenen Mischungsverhältnissen. Zahlenangabe: Volumprozent Isopropanol: ⊙ Thetatemperaturen

b) Die Beziehungen zwischen B, B_H und B_S

Die Gleichungen (20) und (21) sagen voraus, daß der 2. Virialkoeffizient in der Umgebung des θ-Punktes eine kleine Differenz großer Enthalpie- und Entropiekoeffizienten ist. Das steht in guter Übereinstimmung mit früheren osmotischen Messungen von Schulz und Doll[12]

Tabelle 1. *Virialkoeffizienten und Thetapunkte von Polymethylmethacrylat in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen*
Molekulargewicht 210000; $b_2/b_1 = 5{,}8$; B, B_H, B_S in 10^7 erg cm³ g⁻²

T	B	$-B_H$	B_S	$-\frac{B_H}{B_S} \cdot T$	θ °K nach (23)
		Butylchlorid ($\theta = 308{,}4$ °K)			
287	− 0,242	6,24	6,00	298	301
289	− 0,204	5,00	4,80	301	304
293	− 0,146	3,72	3,57	305,5	308,5
297	− 0,101	3,19	3,09	306,5	308,5
301	− 0,063	2,90	2,84	307,5	308,5
305	− 0,027	2,59	2,56	308,5	308,8
309	+ 0,005	2,42	2,42[5]	308,5	308,5
313	+ 0,035	2,25	2,28[5]	308	308,3
317	+ 0,063	2,03	2,09	307,5	308,5
321	+ 0,088	1,82	1,91	306	309,5
		Isoamylacetat ($\theta = 330{,}5$ °K)			
293	− 0,276	4,79	4,51	311	318
297	− 0,225	3,39	3,17	318	327
301	− 0,184	2,81	2,63	321,5	330,5
305	− 0,153	2,51	2,36	324,5	331,5
309	− 0,125	2,26	2,14	326	332
313	− 0,094	2,045	1,95	328	332
317	− 0,073	1,85	1,78	329,5	332
321	− 0,049	1,84	1,79	330	331
325	− 0,030	1,84	1,81	330,2	330,5
329	− 0,007	1,84	1,83	330,5	330,5
333	+ 0,014	1,84	1,85[5]	330,3	330,5
		58,2% Butanon + 41,8% Isopropanol ($\theta = 277$ °K)			
277	+ 0,001	3,27	3,27	277	277
281	+ 0,048	3,24	3,29	277	277,3
285	+ 0,094	3,22	3,32	276,5	278
289	+ 0,141	3,20	3,34	277	279,5
293	+ 0,188	3,18	3,37	276,5	281,5
297	+ 0,234	3,16	3,39	277	284,5
301	+ 0,280	3,13	3,41	276	287
305	+ 0,324	3,11	3,43	276,5	290
309	+ 0,369	3,09	3,46	276	294
		55% Butanon + 45% Isopropanol ($\theta = 285{,}8$ °K)			
277	− 0,128	4,33	4,20	286	288
281	− 0,067	4,16	4,09	286	286
285	− 0,011	3,99	3,98	285,8	285,8

Tabelle 1 *(Fortsetzung)*

T	B	$-B_H$	B_S	$-\frac{B_H}{B_S} \cdot T$	θ °K nach (23)
55% Butanon + 45% Isopropanol (θ = 285,8°K)					
289	+ 0,044	3,85	3,90	285,5	286
293	+ 0,096	3,73	3,83	285,3	286,5
297	+ 0,148	3,62	3,77	285,2	288
301	+ 0,198	3,51	3,71	285	290
305	+ 0,246	3,40	3,64	285	292,5
309	+ 0,293	3,29	3,58	284	295
50% Butanon + 50% Isopropanol (θ = 295,8°K)					
281	− 0,365	13,1	12,7	290	292
285	− 0,217	8,35	8,13	292,5	294
289	− 0,122	6,05	5,93	295	295,5
293	− 0,049	5,17	5,12	295,8	295,8
297	+ 0,020	4,64	4,66	296	296
301	+ 0,080	4,27	4,35	295	295,5
305	+ 0,135	3,99	4,13	294,5	296,5
309	+ 0,187	3,79	3,98	294	297
313	+ 0,237	3,63	3,87	293,5	300
46,8% Butanon + 53,2% Isopropanol (θ = 301,5°K)					
291	− 0,248	11,8	11,6	296	296,5
293	− 0,184	8,4	8,22	299,5	300,5
297	− 0,088	6,27	6,18	301	301,5
301	− 0,010	5,35	5,34	301,5	301,5
305	+ 0,059	4,73	4,79	301	301,5
309	+ 0,199	4,30	4,42	301	302
313	+ 0,174	4,02	4,19	300	302,5

sowie SCHULZ und HELLFRITZ[13], in denen gefunden wurde, daß die Absolutwerte von B_H und B_S in der Regel um so höher sind, je niedriger B (im Bereich positiver Werte) ist. Man kann das so auffassen, daß B_H und B_S bei Annäherung an einen θ-Punkt in den Absolutwerten anwachsen.

H.-J. CANTOW[14] zeigte sodann durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Lichtstreuung von Polystyrollösungen in Cyclohexan, deren θ-Punkt bei + 35 °C liegt, daß im Bereich von 23 bis 45 °C die Absolutwerte von B_S und B_H um 1 bis 2 Größenordnungen höher sind als $|B|$. Sehr ausführlich zeigt den gleichen Effekt die im vorigen Abschnitt beschriebene Meßserie an Polymethylmethacrylat, die in Abb. 3 dargestellt ist.

Man sieht, daß in dem Temperaturbereich von etwa 5 bis 60 °C $|B|$ klein gegen B_S und B_H ist. In Tab. 1 sind die entsprechenden Zahlenangaben zusammengestellt.

In den beiden letzten Spalten der Tabelle wurde die Gültigkeit von Gleichung (23) nachgeprüft. Man erkennt, daß diese Gleichung die Verhältnisse in den beiden reinen Lösungsmitteln Butylchlorid und Isoamylacetat recht gut wiedergibt. Nur bei höheren negativen B-Werten treten Abweichungen auf. Offenbar ist man hier zu weit unterhalb des θ-Punktes, um noch die Näherungsgleichung (23) verwenden zu können. Man kann leider in diesen beiden Lösungsmitteln die Messungen nicht nach höheren Temperaturen hin ausdehnen, so daß Gleichung (23) hier vorwiegend für negative B-Werte geprüft wurde*.

Um auch einen größeren Bereich von positiven B-Werten der Messung zugänglich zu machen, wurden Mischungen hergestellt, deren Thetapunkte tiefer als die der beiden reinen Lösungsmittel liegen. Die beiden Komponenten dieser Mischlösungsmittel, Butanon und Isopropanol, haben den gleichen Brechungsindex, so daß eine mögliche präferenzielle Solvatation die Streuintensität unbeeinflußt läßt. Ein Blick auf die Abb. 2 und Tab. 1 zeigt, daß die Gemische sich etwas anders zu verhalten scheinen als die reinen Lösungsmittel. Die Kurven der Gemische in Abb. 2 sind weniger gekrümmt und Gleichung (23) mit dem statistisch zu erwartenden Wert $b_2\, b_1 = 5{,}7$ ergibt einen Gang der nach (23) berechneten θ-Werte. Das bedeutet, daß der 2. Term in Gleichung (23) annähernd gleich 0 ist. Diese Verhältnisse sollen an einem größeren Material untersucht werden.

Anhang: Berechnung von B_H und B_S aus der Temperaturabhängigkeit von B

Wenn B_H und B_S ausschließlich Terme der Enthalpie und Entropie sein sollen, muß zu ihrer Definition auf die freie Verdünnungsenthalpie, d. h. das chemische Potential des Lösungsmittels zurückgegriffen werden. Für diesen mag die Reihe

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_1^{id} + \beta c^2 + \gamma c^3 + \dots$$

gelten, so daß

$$\Delta\mu_1^E = \beta c^2 + \gamma c^3 + \dots$$

ist.

* Es sind inzwischen Messungen an Lösungsmitteln mit tieferen Thetapunkten begonnen worden, bei denen ein größerer Temperaturbereich oberhalb von θ erfaßbar ist.

Bei den kleinen Konzentrationen, wo

$$\beta c^2 \gg \gamma c^3 + \ldots$$

ist, kann man wegen

$$\pi = -\Delta\mu_1/\bar{v}_1 = RTc/M + Bc^2 + \ldots$$

die Größen B, B_H und B_S gemäß Gleichung (12a, b und c) definieren.

Zur Berechnung von $\Delta s_1{}^E$ bzw. Δh_1 aus der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Drucks bzw. des chemischen Potentials gelten die Grundgleichungen

$$\frac{\partial \Delta\mu_1{}^E}{\partial T} = -\Delta s_1{}^E \quad \text{und} \quad \frac{\partial (\Delta\mu_1/T)}{\partial (1/T)} = \Delta h_1.$$

Wegen (13a) ist

$$-\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta\mu_1{}^E}{c^2\bar{v}_1}\right)_p.$$

Da für kleine Konzentrationen

$$c = w_2/n_1\bar{v}_1$$

ist (w_2 = Gramm Gelöstes, n_1 = Mole Lösungsmittel), erhält man

$$-\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_p = \frac{n_1{}^2}{w_2{}^2}\frac{\partial}{\partial T}(\Delta\mu_1{}^E\bar{v}_1) = \frac{n_1{}^2}{w_2{}^2}\left[\Delta\mu_1{}^E\frac{\partial\bar{v}_1}{\partial T} + \bar{v}_1\frac{\partial\Delta\mu_1{}^E}{\partial T}\right]$$

$$= \left(\frac{n_1\bar{v}_1}{w_2}\right)^2\left(\frac{\alpha}{\bar{v}_1}\Delta\mu_1{}^E - \frac{1}{\bar{v}_1}\Delta s_1{}^E\right) = -\alpha B - \frac{1}{T}B_S$$

somit

$$B_S = T\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_p - \alpha TB, \tag{28}$$

wobei α der Ausdehnungskoeffizient des Lösungsmittels ist.

Der zweite Term in Gleichung (28) ist nur unter folgenden Bedingungen neben dem ersten zu vernachlässigen:

1. wenn $\alpha \ll T$
2. wenn $B_S \gg |B|$

ist. Für organische Lösungsmittel bei Zimmertemperatur ist $\alpha T \approx {}^1/_3$, für wäßrige Lösungen ca. 10 mal kleiner. Die zweite Bedingung ist in der Umgebung des θ-Punktes erfüllt. Bei exothermen Lösungen in organischen Lösungsmitteln darf der Term nicht vernachlässigt werden.

Wir sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Unterstützung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 405—417 (1960)

Über die Oxydation von Titancarbid

Von

E. Nikolaiski

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 25. 2. 60)

Ziel der Arbeit war es, die Oxydation an Oberflächenschichten von Titancarbid zu untersuchen. Als Proben wurden kleine Platten aus Aluminiumoxyd verwendet, die mit Titancarbid einseitig belegt waren. Die Aufnahme von Zunderisothermen erfolgte durch Messung der Gewichtsänderung der Proben bei der Oxydation. Die Isothermen zeigen alle einen parabolischen Verlauf und lassen sich durch

$$t = a\, y^2$$

darstellen, worin t die Reaktionszeit, y die Gewichtsänderung und a eine temperaturabhängige Konstante ist.

Aus der parabolischen Beziehung folgt, daß bei der Oxydation von Titancarbid ein Diffusionsvorgang der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Dieses läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß Sauerstoffionen durch die gebildete Zunderschicht wandern. Die aus der Konstanten a errechnete parabolische Geschwindigkeitskonstante befolgt die Arrheniussche Gleichung, mit einer Aktivierungsenergie von 46 100 cal.

Röntgenographische Untersuchungen der Oxydschicht zeigten, daß als einziges Reaktionsprodukt auf der Titancarbidschicht TiO_2 (Rutil) auftritt. TiO oder Ti_2O_3 konnten nicht nachgewiesen werden.

Zur Klärung des Verbleibs der Nichtmetallkomponente in der Gasphase wurden in einer speziellen Apparatur Gasproben zur massenspektrographischen Untersuchung hergestellt. Die qualitativen Untersuchungen dieser Gasproben im Massenspektrographen ergaben ein leichtes Ansteigen des CO-Gehaltes bei Temperaturen über 900 °C.

Einleitung

Als hochschmelzende Verbindung aus der Reihe der Carbide der IV., V. und VI. Gruppe des Periodensystems besitzt das Titancarbid große technische Bedeutung. Wegen seiner guten mechanischen und

thermischen Eigenschaften wird es als Bestandteil vieler Hartmetalle verwendet. In neuester Zeit geht man dazu über, Werkstoffe verschiedener Art mit Titancarbid zu belegen, wodurch die physikalischen Eigenschaften der Werkstücke bedeutend verbessert werden. Infolgedessen besitzt die Oxydationsbeständigkeit (Zunderfestigkeit) des Titancarbids ein gewisses Interesse, da die Oberflächen beim Einsatz des Materials hohen Temperaturen ausgesetzt sind.

Bisher sind Untersuchungen über die Oxydation von Titancarbid nur an kompakten gesinterten und gepreßten Körpern durchgeführt worden[1–4]. Im folgenden wird über die Oxydation von aufgewachsenen Oberflächenschichten von Titancarbid berichtet.

Experimentelles

1. Herstellung des Titancarbids

Für die Herstellung der *TiC*-Schichten wurde die gleiche Apparatur verwendet, die bereits von Münster und Schlamp bei der Herstellung von *TiN*-Schichten benutzt wurde[5,6]. Als Trägermaterial für die *TiC*-Schicht kamen Plättchen aus Sinterkorund* zur Verwendung. Die Abscheidung des Titancarbids auf dem Träger erfolgte durch Reduktion von Titantetrachlorid mit Wasserstoff in Gegenwart von Propan nach

$$3\,TiCl_4 + C_3H_8 + 2\,H_2 \rightleftarrows 3\,TiC + 12\,HCl \qquad (1)$$

bei 1100 bis 1150° C. Die erhaltene Schichtdicke ist von der Temperatur und den Strömungsgeschwindigkeiten der Gase abhängig, wobei die Verweilzeit am Plättchen für die Keimbildung eine erhebliche Rolle spielt. Es wurden nach 2 bis 3 Stunden Reaktionszeit *TiC*-Schichten von 10 bis 30 μ Dicke erhalten. Die Oberfläche des in Abb. 1 gezeigten Trägers weist einen elefantengrauen Belag von Titancarbid auf. Die Proben wurden auf ihrer Rückseite bis auf 0,2 mm abgeschliffen, wodurch ihre Gewichte bei 200 bis 300 mg lagen. Hierdurch wurde ein günstiges Verhältnis der Probenoberfläche von 4 cm² zum Gesamtgewicht erreicht.

---

* Fa. Degussa, Frankfurt/M.

[1] R. Kieffer und F. Kölbl, Planseeber. Pulvermet. **1** (1952) Nr. 1.

[2] R. Kieffer und F. Benesovsky, Z. Metallkunde **42** (1951) 97.

[3] G. W. Samsonov und N. K. Golybewa, Z. physikal. Chem. SSSR, Moskau **30** (1956) Nr. 6.

[4] W. W. Webb, J. T. Norton and C. Wagner, J. electrochem. Soc. **103** (1956) 112.

[5] A. Münster und G. Schlamp, Z. physik. Chem. Neue Folge **13** (1957) 59.

[6] A. Münster, Angew. Chem. **69** (1957) 281.

2. Aufnahme von Zunderisothermen

Unter der Annahme, daß die Oxydation von TiC nach den folgenden Umsatzgleichungen verläuft,

$$TiC + 2\,O_2 \rightleftarrows TiO_2 + CO_2 \tag{2}$$

$$TiC + 3/2\,O_2 \rightleftarrows TiO_2 + CO \tag{3}$$

$$TiC + O_2 \rightleftarrows TiO_2 + C, \tag{4}$$

folgt, daß stets eine Gewichtszunahme der oxydierten Probe erfolgen muß, da in allen drei Fällen als Endprodukt TiO_2 entsteht. Da es sich bei den vorliegenden Schichten mit Schichtdicken von 10 bis 30 μ bei einer Oberfläche von 4 cm² nur

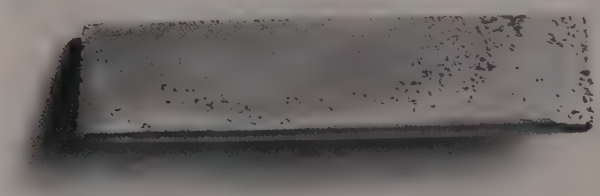


Abb. 1. Titancarbid auf Al_2O_3 (Vergrößerung 1,9)

um geringe Gewichtsmengen an TiC handelt, die umgesetzt werden, muß die Meßmethode empfindlich genug sein, um den zeitlichen Verlauf einer Gewichtsänderung exakt feststellen zu können.

Zur Untersuchung der Oxydation der TiC-Oberflächenschichten wurde das Prinzip der Federwaage benutzt. An eine Quarzwendel*, die im unbelasteten Zustand eine Länge von 250 mm und einen Durchmesser von 20 mm besaß, wurden die zu untersuchenden Proben angehängt und die durch die Gewichtszunahme hervorgerufene Längendilatation der Wendel mit Hilfe eines Meßmikroskopes ermittelt[5,7]. Die Dicke des Quarzfadens der Wendel lag im Mittel bei 0,2 mm, die Empfindlichkeit betrug $2{,}15 \pm 4{,}7 \cdot 10^{-2}$ mg mm^{-1}.

Die Apparatur zur Aufnahme der Zunderisothermen ist bereits an anderer Stelle beschrieben worden[5]. Der zur Oxydation verwendete Sauerstoff wies eine maximale Verunreinigung von 0,2% Stickstoff auf, der die Reaktion jedoch nicht beeinflußt[8]. Die Ablesung mit dem Meßmikroskop konnte auf $\pm$ 0,02 mm genau durchgeführt werden. Hierbei wurden die durch die Konvektionsströmungen im beheizten Reaktionsraum entstehenden vertikalen Schwingungen der Wendel berücksichtigt. Es konnten bei einer Ablesung noch $4 \cdot 10^{-5}$ g gut erfaßt werden.

---

* Fa. Heraeus, Hanau.

[7] K. Hauffe, Oxydation von Metallen und Metallegierungen (1956).

[8] R. Kieffer und P. Schwarzkopf, Hartstoffe und Hartmetalle (1953).

3. Durchführung der Versuche

Für die Ermittlung der Zunderisothermen ist es notwendig, die Oberflächen der Proben zu kennen. Die Bestimmung erfolgte in der Weise, daß die Plättchen auf Photopapier gelegt und belichtet wurden. Die so erhaltenen Abbildungen wurden ausgewogen und mit dem Gewicht von Blindproben des gleichen Papiers mit bekannter Oberfläche verglichen. Vor der Oxydation wurden die Proben 15 Minuten im Dampf von Trichloräthylen entfettet und gewogen. Das Reaktionsrohr, in das die *TiC*-Träger eingehängt wurden, befand sich beim Einsetzen auf der erforderlichen Temperatur. Der Sauerstoffstrom im Reaktionsraum betrug ungefähr 1 l/Stunde, die Aufheizzeit einer Probe durchschnittlich 5 Minuten. Die Zunderisothermen wurden auf den um diese 5 Minuten später liegenden Anfangspunkt der Messung bezogen.

Im Temperaturbereich von 600 bis 950 °C wurden in Intervallen von 50 °C je drei Proben gemessen. Zusätzlich wurde je eine Isotherme bei 775 und 925 °C aufgenommen. Die Ablesungen erfolgten für die einzelnen Temperaturen in verschiedenen Zeitabständen, jedoch bei einer Temperatur für drei Proben im gleichen Abstand. Bei 600 bis 700 °C lagen die Ablesezeiten bei 30 bis 60 Minuten, während bei den hohen Temperaturen die Ablesungen alle 5 Minuten vorgenommen werden mußten. Die Oxydationsdauer war temperaturabhängig. Grundsätzlich wurden die Proben nicht durchoxydiert, sondern nach 8 bis 10 Ablesungen die Oxydation unterbrochen. Bei 600 °C lag die Oxydationszeit bei 56 Stunden, bei 950 °C war die Probe bereits nach 40 Minuten durchgezundert. Das Aussehen der Proben nach der Oxydation war unterschiedlich. Unterhalb 775 °C sahen die oxydierten *TiC*-Oberflächen dunkler als vor der Oxydation aus. Über 800 °C war die Schicht weiß bis hellgelb. Die trotz der Temperaturregelung im Ofen auftretenden Temperaturschwankungen von $\pm$ 10 ° wurden bei der Auswertung der Meßergebnisse berücksichtigt.

4. Auswertung und Isothermen

Wie nach Gl. (2) bis (4) zu erwarten war, wurde bei allen Proben eine Gewichtszunahme festgestellt. Die durch die Messung erhaltenen Werte wurden auf die Flächeneinheit (cm²) umgerechnet. Beim Auftragen der Meßwerte zeigten alle Isothermen einen parabolischen Verlauf, wobei als Ordinate die ermittelten Milligramm pro Quadrat-

zentimeter und als Abszisse die Zeit aufgetragen wurden. Die Darstellung der Meßpunkte in der Form t/y gegen y (y = mg cm^{-2}, t = Minuten) ergab Geraden, die alle durch den Nullpunkt des Koordinatensystems führten. Die Isothermen können in der Form

$$t = a\,y^2 \tag{5}$$

dargestellt werden. a ist hier eine für die Verzunderung spezifische Konstante, die durch Ausgleichsrechnung bestimmt wurde und die Dimension [mg^{-2} cm^4 min] besitzt. In Tab. 1 sind die Konstanten a für die Temperaturen von 600 bis 950 °C eingetragen.

Tabelle 1. *Werte der Konstanten a und k'*

t °C	$a \cdot 10^{-3}$ [mg^{-2} cm^4 min]	$k' \cdot 10^3$ [mg^2 cm^{-4} min^{-1}]
600	12,81160	0,03930
650	6,25220	0,07997
700	5,90500	0,08467
750	2,38712	0,20945
775	0,46522	1,07475
800	0,23981	2,08500
850	0,16325	3,06275
900	0,05056	9,88900
925	0,01416	35,31050
950	0,00502	99,60000

Da die Zeitbestimmung bei den Messungen genauer war als die Bestimmung der Gewichtszunahme, wurden die Isothermen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet und nicht dem Verlauf der Meßwerte angepaßt.

In Gl. (5) liegt nicht das eigentliche parabolische Zundergesetz vor. Die von TAMANN[9] sowie von PILLING und BEDWORTH[10] aufgestellte Zunderformel lautet in ihrer integrierten Form

$$(\Delta\xi)^2 = 2\,k\,t, \tag{6}$$

worin $\Delta\xi$ die Dicke der Zunderschicht in Zentimeter und k in [cm^{2}sec^{-1}] die sogenannte TAMANNsche Zunderkonstante bedeuten. Für die Konstante a gilt

$$a = \frac{1}{2k'} \tag{7}$$

[9] G. TAMANN, Z. anorg. Chem. **111** (1920) 78.
[10] N. B. PILLING and R. BEDWORTH, J. Inst. Metals **29** (1923) 392.

und daraus

$$k' = \frac{1}{2a} \tag{8}$$

mit der Dimension [$mg^2 cm^{-4} min^{-1}$].

Als endgültige Funktion zur Aufstellung der Zunderisothermen läßt sich somit schreiben

$$y^2 = 2\,k't \tag{9}$$

oder

$$y = \sqrt{2\,k't}. \tag{10}$$

Zur Auftragung der Zunderisothermen wurden in Gl. (10) die t-Werte vorgegeben und mit den in Tab. 1 aufgeführten k'-Werten die zugehörigen y-Werte berechnet. Abb. 2 zeigt die nach Gl. (10) berechneten Zunderisothermen. Die eingezeichneten Punkte entsprechen den gemessenen Werten.

5. Temperaturabhängigkeit der Zunderkonstanten

Die mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung ermittelte Konstante a der Gl. (5) führte mit den Beziehungen (7) und (8) zu der Konstanten k' mit der Dimension [$mg^2 cm^{-4} min^{-1}$]. Ist der zeitliche Verlauf der Oxydation eines Metalls oder einer Metallegierung durch ein parabolisches Gesetz gekennzeichnet, so ist stets ein Diffusionsvorgang für den Ablauf der Reaktion geschwindigkeitsbestimmend[7]. Nach dem 1. Fickschen Diffusionsgesetz ist

$$dn = -D\,\frac{dc}{dx}\,dt, \tag{11}$$

worin D die Diffusionskonstante, die der Temperatur umgekehrt proportional ist, dn die Anzahl der durch die Schicht dx diffundierenden Mole eines Stoffes und dc die Konzentrationsänderung bedeuten. In Abb. 3 wurden die log k'-Werte gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen. Der Verlauf der Funktion ist durch die Beziehung

$$\log k' = a - b\,\frac{1}{T} \tag{12}$$

als Gerade darstellbar. Hieraus erhält man für die Konstanten a und b die Werte

$$a = 7{,}77 \text{ und } b = 1{,}03 \cdot 10^4.$$

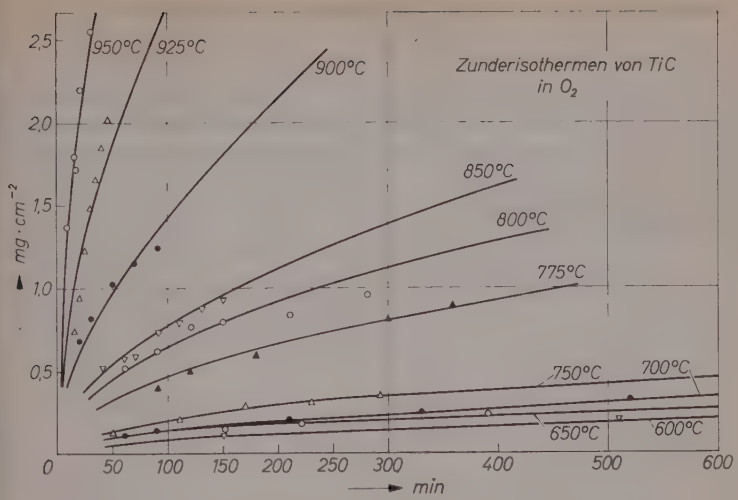


Abb. 2. Zunderisothermen von Titancarbid in Sauerstoff

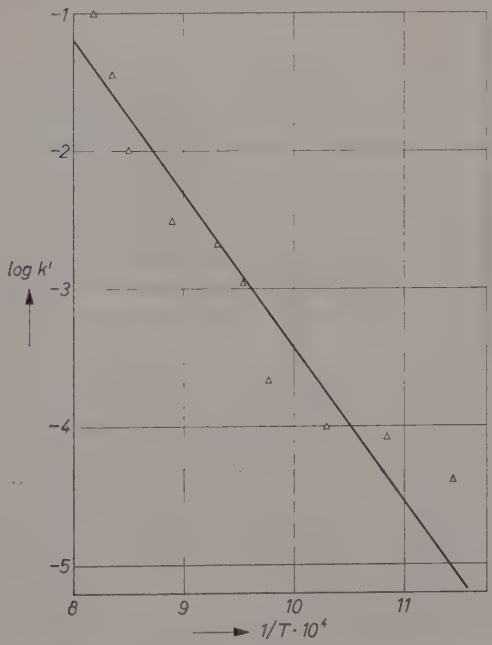


Abb. 3. Abhängigkeit des Logarithmus der Zunderkonstanten von $1/T$ zur Berechnung der Aktivierungsenergie

Bestimmung der Komponenten des Gasraumes

Wie die Umsatzgleichungen (2) und (3) zeigen, kann bei der Oxydation von Titancarbid sowohl CO_2 als auch CO entstehen. Um die Frage zu klären, welches der beiden Gase entsteht oder ob beide im Gasraum gleichzeitig anwesend sind, wurde eine Apparatur konstruiert, die es ermöglichte, das bei der Oxydation entstehende Gas aufzufangen und massenspektrographisch zu untersuchen.

Als Reaktionsraum diente ein horizontal montiertes Quarzglasrohr, in das die Proben in einem Quarzschiffchen eingebracht wurden. Die Verlängerung des Reaktionsrohres besaß eine Zuführung für Thermoelemente und für den Sauerstoffeinlaß sowie einen Anschluß für eine Vakuumpumpe. Außerdem war ein Überdruckventil angeschlossen. Die Gasprobe wurde mit einer 50-cm³-Pipette entnommen. Die Apparatur war so dimensioniert, daß das Verhältnis

$$\frac{\text{Analysenkomponente}}{\text{Trägergas}} > 10^{-6}$$

betrug. Die Beheizung des Reaktionsrohres erfolgte mit einem horizontal beweglichen Ofen. Die Temperaturregelung wurde nach einem besonderen Verfahren vorgenommen, wodurch eine Temperaturkonstanz von weniger als $\pm 2°$ erreicht wurde*.

1. Versuchsgang

Die Untersuchungen wurden bei 750 und 950 °C vorgenommen. In einer Voruntersuchung wurde zunächst der zur Oxydation verwendete Sauerstoff getestet. Vor jeder Oxydation wird das Schiffchen mit der Probe eingebracht und anschließend die Apparatur im unbeheizten Zustand evakuiert und mit Sauerstoff gespült. Sodann wird der Sauerstoff bis zum Ansprechen des Überdruckventils eingelassen. Nach Abschalten des Überdruckventils wird der vorher auf Temperaturkonstanz gebrachte Ofen über das Reaktionsrohr geschoben. Nach Beendigung der Oxydation wird die Pipette an den Massenspektrographen angeschlossen.

2. Auswertung

Aus den Testversuchen ergab sich, daß der Sauerstoff geringe Mengen an CO_2 enthielt, die aber innerhalb der Fehlergrenzen lagen. Durch den im Gas anwesenden Stickstoff (0,2 %) zeigte der Massenspektrograph die Masse 28 ($N_2 + CO$) bereits im Testversuch an. Bei den Untersuchungen und Auswertungen der Kurven konnten daher nur Vergleichswerte über die Intensitätsänderung der Masse 28 zu einer Deutung herangezogen werden.

Die qualitativen Ergebnisse zeigten, daß für die Masse 28 bei 950 °C gegenüber 750 °C ein Anstieg zu verzeichnen war, während die

* E. Nikolaiski, Diplom-Arbeit, Frankfurt/M. (1958).

Masse 44 (CO_2) abnahm. Quantitative Aussagen können hieraus nicht gemacht werden. Es sei darauf hingewiesen, daß POLLARD und WOODWARD[11] bei der Oxydation von TiC bei 1200 °C im wesentlichen CO als gasförmiges Reaktionsprodukt fanden. Das minimale Ansteigen der Masse 28 bei 950 °C könnte also auf die Zunahme von CO im Gasraum zurückgeführt werden. Es erhebt sich die Frage, ob das Auftreten der Komponenten in der Gasphase überhaupt Rückschlüsse über den Verlauf der Oxydation zuläßt, da das CO bei seinem Austritt aus der Oberflächenschicht einem Sauerstoffüberschuß gegenübersteht, wodurch bei den hohen Temperaturen eine Aufoxydation anzunehmen ist.

Analytische Untersuchungen ergaben bei einer bei 1000 °C gebildeten Zunderschicht von TiO_2 einen Kohlenstoffgehalt von 0,16 %. DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen der Zunderschichten ergaben als einziges auftretendes Oxyd den Rutil.

Diskussion

1. Berechnung der Aktivierungsenergie

Die in Abb. 2 dargestellten Zunderisothermen zeigen alle einen parabolischen Verlauf entsprechend der Gl. (9). Ein gleiches Verhalten der Zunderisothermen von TiC stellten erstmalig KINNA und RÜDIGER[12] bei 1000 °C fest. Ebenso fanden WEBB, NORTON und WAGNER[4] bei 900 und 1000 °C, daß für die Oxydation von TiC das parabolische Gesetz gilt. Allerdings ergaben sich bei 1000 °C nach 20 Stunden Oxydation Abweichungen von diesem Verlauf. SAMSONOV und GOLYBEWA[3] fanden im Bereich von 400 bis 1000 °C ebenfalls ein parabolisches Gesetz für den Verlauf der Zunderisothermen. Die bei unseren Untersuchungen auftretende scheinbare Überschneidung der Isothermen bei 650 und 700 °C wird auch von diesen Autoren festgestellt. Sie fanden, daß sich die 600 °C-Isotherme in ihrem Anfangsteil mit der 800 °C-Isotherme überschneidet. Eine Deutung dieses Phänomens kann auch hier nicht gegeben werden.

Bei Vorliegen eines parabolischen Gesetzes können die Phasengrenzreaktionen an den Phasengrenzen TiC/TiO_2 und TiO_2/O_2 praktisch als konstant angesehen werden, da die Oxydationsreaktion ausschließlich von den Transportvorgängen in der Zunderschicht abhängt. Die Reaktion hängt also mit der Diffusion durch die Zunderschicht zusammen. Man kann daher das parabolische Gesetz aus dem

[11] F. H. POLLARD and P. WOODWARD, Trans. Faraday Soc. **46** (1950) 190.
[12] W. KINNA und O. RÜDIGER, Arch. Eisenhüttenwes. **24** (1953) 535.

1. Fickschen Diffusionsgesetz ableiten, da die Reaktionsgeschwindigkeit der durch die Zunderschicht wandernden Menge der Bestandteile proportional ist. Man erhält Gl. (6), worin k eine Konstante ist, die in Relation zur Schichtdicke steht. Da jedoch die Gewichtszunahmen gemessen wurden, mußte die in der Gl. (9) stehende Konstante k' in die Dimension von k umgerechnet werden. Es ist daher

$$k\,[\mathrm{cm^2 sec^{-1}}] = u\,k'\,[\mathrm{mg^2 cm^{-4} min^{-1}}]. \tag{13}$$

Aus der Umsatzgleichung (2) läßt sich mit Hilfe der Dichte von TiO_2 und den entsprechenden Umrechnungsfaktoren u ermitteln und man erhält

$$u = 1{,}81 \cdot 10^{-8}\,[\mathrm{mg^{-2} cm^6}]. \tag{14}$$

Wie bereits aus Gl. (12) ersichtlich ist, kann man auf den Verzunderungsprozeß die Arrheniussche Beziehung anwenden. Die in Abb. 3 dargestellte Gerade erlaubt die Berechnung der Aktivierungsenergie der Oxydationsreaktion des TiC. Durch Einsetzen von $R = 2\,[\mathrm{cal\ grad^{-1}}]$ und der obigen Konstanten k erhält man eine Aktivierungsenergie von

$$A = 46\,100\ \mathrm{cal}.$$

Dieser Wert stimmt annähernd mit dem von Samsonov und Golybewa gefundenen überein, die eine Aktivierungsenergie von 42 900 cal fanden[3].

Die oxydierten Proben zeigten auf ihrer Oberfläche ein unterschiedliches Aussehen. Dagegen ergaben mikroskopische Betrachtungen kaum Unterschiede. Die Oberfläche der Proben ist sehr rauh und mit Wölbungen (Verdichtungen) durchsetzt. Man könnte das Zustandekommen dieser Wölbungen auf Verunreinigungen zurückführen. Dagegen spricht aber, wie elektronenmikroskopische Aufnahmen von Markali[13] bestätigen, daß die Oxydschicht keine gleichmäßigen Stärken aufweist. Es ist daher anzunehmen, daß die Wölbungen auf solche Schichtdickenunterschiede zurückzuführen sind.

2. Oxydationsmechanismus

Da bei der Oxydation von TiC die Bildung einer kompakten porenfreien Oxydschicht anzunehmen ist[14], wird der Oxydationsmechanismus durch Fehlordnung im Oxyd, d. h. durch Wanderung von Ionen über Fehlstellen, bestimmt. TiO_2 weist stets ein gewisses Sauerstoffdefizit auf, wodurch die Sauerstoffionen über Fehlstellen

[13] J. Markali, Research **10** (1957) 367.

[14] A. E. Jenkins, J. Inst. Metals **82** (1953) 213.

zum TiC hin diffundieren können. Die Annahme, daß vielleicht Ti-Ionen auf Zwischengitterplätzen im Rutilgitter den Transport ermöglichen, entfällt[15], denn dann dürfte das TiO_2 sich nicht an der Phasengrenze TiC/TiO_2 aufbauen. Daß dies aber der Fall ist, bewiesen Kofstad und Hauffe[16] sowie Schlamp[17] durch Markierungsversuche. Der Aufbau der TiO_2-Schicht erfolgt in der Weise, daß sich an der inneren Phasengrenze TiO_2 bildet und die bereits vorhandene Oxydschicht nach außen vor sich herschiebt. Eine weitere Bestätigung der Annahme der Diffusion des Sauerstoffs über Ionenfehlstellen im TiO_2-Gitter erbrachten Kofstad, Hauffe und Jöllesdal[18]. Diese Autoren stellten elektronenmikroskopisch unterhalb 900 °C eine bevorzugte Orientierung beim Wachstum der TiO_2-Kristalle fest, die sich während der gesamten Oxydationsdauer nicht ändert. Hieraus kann auf die Wanderung von Sauerstoff durch die Oxydschicht in Richtung auf die innere Phasengrenze TiC/TiO_2 geschlossen werden.

Gegen die Annahme der Diffusion des Sauerstoffs sprechen die Untersuchungen von Pfefferkorn[19], der gleichmäßig dick wachsende Schichten von Oxyden elektronenmikroskopisch untersuchte. Er fand, daß die Oberfläche dicht mit Kristallnadeln oder Blättchen belegt ist. Bei fortschreitender Oxydation wird die Nadelbildung dichter, und bei höheren Temperaturen treten auch dickere Nadeln auf. Sie wachsen an der Spitze weiter, was einen Materialtransport zum Nadelende voraussetzt. Diese Annahme wurde in einer neueren Arbeit von Tagaki[20] am α-Fe_2O_3 bestätigt.

Die äußere Schicht des Oxyds ist also aufgelockert und liegt in Form eines Kristallnadelwaldes vor, der auf einer kompakten Schicht des Oxyds aufwächst. Die Kristallnadeln dürften am Oxydationsvorgang maßgeblich beteiligt sein, da sie eine sehr große Oberfläche aufweisen und die Chemisorption des Sauerstoffs, die ja in jedem Falle stattfindet, begünstigen. Die von Engel und Hauffe[21] angegebene Oxydationsdeckschicht von 1000 Å könnte mit diesem Kristallnadelwald

[15] P. Ehrlich, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45** (1939) 362 und Z. anorg. Chem. **247** (1941) 53.

[16] P. Kofstad und K. Hauffe, Werkstoffe u. Korrosion **7** (1956) 642.

[17] G. Schlamp, Dissertation, Frankfurt a. M. (1957).

[18] P. Kofstad, K. Hauffe und H. K. Jöllesdal, Acta chem. scand. **12** (1958) 239.

[19] G. Pfefferkorn, Naturwissenschaften **40** (1953) 551.

[20] R. Tagaki, J. Phys. Soc. Japan **12** (1957) 1212.

[21] H. J. Engel und K. Hauffe, Metall **6** (1952) 285.

identisch sein. Sie diskutieren eine Diffusion von Metallionen nach außen, da TiO_2 ein elektronenüberschußleitendes Oxyd ist. Dieser Vorgang gewinnt aber nur dann an Bedeutung, wenn Phasengrenzaktionen die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind. Auf Grund dieser letzten Betrachtungen könnte jedoch die Diffusion von Kohlenstoff durch die Oxydschicht nach außen gedeutet werden, denn es wurden, wie bereits erwähnt, in der TiO_2-Schicht 0,16% C gefunden.

Abb. 4. Schliffbild einer bei 750° C gebildeten TiO_2-Zunderschicht von TiC auf Al_2O_3 (Vergrößerung 300)

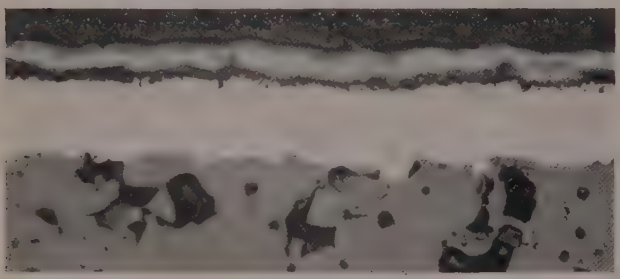


Abb. 5. Schliffbild einer bei 950° C gebildeten TiO_2-Zunderschicht von TiC auf Al_2O_3 (Vergrößerung 300)

In den Abb. 4 und 5 sind die auf dem TiC aufgewachsenen Oxydschichten zu sehen. Man erkennt in den Schliffbildern den mattgrauen Belag von TiO_2 auf der weißen TiC-Schicht. Die zwischen dem TiC und dem auf den Bildern unten befindlichen Al_2O_3 auftretende Zwischenschicht kann nicht gedeutet werden.

Bei allen oxydierten Proben trat als einziges Oxyd der Rutil auf. Samsonov und Golybewa fanden bei Elektronenbeugungsversuchen außer TiO_2 bei hohen Temperaturen und kurzen Oxydationszeiten TiO und bei längeren Oxydationszeiten außerdem noch Ti_2O_3[3]. Es ist

möglich, daß unterhalb der Rutilschicht noch eine Schicht der Zusammensetzung TiC—TiO liegt, da TiC mit TiO Mischkristalle der Zusammensetzung 80% TiC und 20% TiO bildet[22]. Webb, Norton und Wagner[4] fanden ebenfalls als einziges Oxydationsprodukt bei der Oxydation von TiC den Rutil. Allerdings bemerkten sie bei sehr langen Oxydationszeiten auf Röntgenstrukturaufnahmen das Auftreten von TiO.

Die vorliegenden Untersuchungen ergaben kein TiO, was jedoch nicht ausschließt, daß nach längeren Oxydationszeiten auch auf Oberflächenschichten von TiC das Monoyxd auftreten kann, wenn die Schichten dick genug sind. Daß im vorliegenden Fall kein TiO festgestellt wurde, lag an den Schichten des TiC, das bei 950 °C schon nach kurzer Zeit durchzunderte.

Bei der Oxydation von TiC erhebt sich die Frage nach dem Verbleib des Kohlenstoffs. Durch das Auftreten von CO_2 und CO werden die Verhältnisse unübersichtlich. Die Bildung von CO_2 oder CO an der inneren Phasengrenzfläche ist auf Grund der vorherigen Betrachtungen unwahrscheinlich. Wie bei den Untersuchungen über die Oxydation von TiN[5] könnte eine Diffusion von CO durch die Oxydschicht angenommen werden auf Grund der Isosterie des CO mit dem N_2. Ergebnisse von Kinna und Rüdiger[12] sowie Webb, Norton und Wagner[4] zeigen jedoch, daß TiO_2 Kohlenstoff im Gitter aufnehmen kann. Auch Samsonov und Golybewa fanden wie bei unseren Untersuchungen bei der Analyse der Oxydschichten in allen Fällen Kohlenstoff.

Bei der Oxydation von Titancarbid muß daher die Möglichkeit einer Wanderung von Kohlenstoff zur Phasengrenzfläche TiO_2/O_2 angenommen werden. Der Kohlenstoff wird dort oxydiert. Diese Wanderung erfolgt entgegen der die Oxydationsgeschwindigkeit bestimmenden Wanderung der Sauerstoffionen, die durch die Oxydschicht zur inneren Phasengrenzfläche TiC/TiO_2 diffundieren.

Herrn Professor Dr. H. Hartmann danke ich für die Möglichkeit, die Untersuchungen in seinem Institut durchführen zu können, Herrn Priv.-Doz. Dr. H. L. Schläfer für das rege Interesse, welches er dieser Arbeit entgegenbrachte. Die Bereitstellung der Apparatur zur Herstellung des Titancarbids erfolgte durch das Metall-Laboratorium der Metall-Gesellschaft, Frankfurt/M., dem ich für die Unterstützung bei den metallographischen und röntgenographischen Untersuchungen zu danken habe.

[22] W. Dawihl und W. Rix, Z. anorg. Chem. **244** (1940) 191.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 24, S. 418–421 (1960)

Kurze Mitteilung

Zur Fehlordnung in Silbersulfid

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 2. 4. 60)

Zusammenfassung

Der Korrelationsfaktor $f = 0.3$ bis 0,4 für die Diffusion des Silbers in α-Ag_2S bei 200°C bis 400°C[1] kann so gedeutet werden, daß die von RAHLFS[6] auf Grund von röntgenographischen Untersuchungen vorgeschlagenen Punktlagen für die Silberionen (auf je vier Ag^+-Ionen in der Elementarzelle kommen 42 Punktlagen) nicht unabhängig voneinander zu besetzen sind. Man kann verschiedene Punktlagen zu einem Elementarbereich zusammenfassen, der jeweils nur von einem Ag^+-Ion besetzt werden kann. Eine Elementarzelle enthält sechs Elementarbereiche, von denen im Mittel vier mit einem Ag^+-Ion einfach besetzt sind. Die Diffusion der Ag^+-Ionen ist dann näherungsweise als Wanderung zwischen diesen Elementarbereichen durch einen Leerstellenmechanismus zu beschreiben.

In einer vorangehenden Arbeit[1] wurde gefunden, daß die aus dem Selbstdiffusionskoeffizienten[2] des Silbers mit Hilfe der üblichen NERNST-EINSTEIN-Gleichung berechneten Werte der Silberionenteilleitfähigkeit von α-Silbersulfid zwischen 200°C und 400°C nur 0,3 bis 0,4mal so groß waren wie die gemessenen. Diese Diskrepanz ist nach BARDEEN und HERRING[3], COMPAAN und HAVEN[4] sowie LE CLAIRE und LIDIARD[5] darauf zurückzuführen, daß die einzelnen Sprünge der Silberionen in Ag_2S nicht vollständig regellos erfolgen, sondern eine Korrelation zwischen dem Verschiebungsvektor eines

[1] H. RICKERT, Z. physik. Chem. Neue Folge **23** (1960) 355.

[2] R. L. ALLEN and W. J. MOORE, J. physic. Chem. **63**, 2 (1959) 223.

[3] J. BARDEEN and C. HERRING, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, p. 261, New York 1952.

[4] K. COMPAAN and Y. HAVEN, Trans. Faraday Soc. **52** (1956) 786.

[5] A. P. LE CLAIRE und A. B. LIDIARD, Philos. Mag. (8) **1** (1956) 518.

[6] P. RAHLFS, Z. physik. Chem. Abt. B **31** (1935) 157.

Diffusionssprunges und den Verschiebungsvektoren vorangegangener Sprünge besteht. Unter diesen Bedingungen ist die NERNST-EINSTEIN-Gleichung nur in der modifizierten Form $D^* = f\,B\,k\,T$ gültig, worin D^* der Tracer-Diffusionskoeffizient, f der Korrelationsfaktor, B die absolute Beweglichkeit, k die BOLTZMANN-Konstante und T die absolute Temperatur ist. Für die aus oben erwähnten Daten abgeleitete Größe von $f = 0{,}3$ bis $0{,}4$ kann nachfolgende Deutung gegeben werden.

Nach RAHLFS [6] bilden die Schwefelionen ein kubisch-raumzentriertes Gitter mit $2S^{2-}$-Ionen in der Elementarzelle, während die zugehörigen 4 Ag^+-Ionen auf 42 Punktlagen verteilt sind. Diese Punktlagen (6*e*, 12*h* und 24*j*) sind durch ineinandergestellte kubisch-raumzentrierte Gitter mit folgenden Anfangskoordinaten gegeben:

a) Gitter der *e*-Punktlagen: $\frac{1}{2}\,0\,0,\ 0\,\frac{1}{2}\,0,\ 0\,0\,\frac{1}{2},$

b) Gitter der *h*-Punktlagen: $\pm(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{4}),\ \pm(\frac{1}{4}\,\frac{1}{2}\,0),\ \pm(0\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2}),$

c) Gitter der *j*-Punktlagen: $(u = \frac{5}{8}),\ \pm(u\,\bar{u}\,0),\ \pm(u\,u\,0),$
$\pm(0\,u\,\bar{u}),\ \pm(0\,u\,u),\ \pm(\bar{u}\,0\,u),$
$\pm(u\,0\,u).$

In Abb. 1 ist eine Würfelfläche der Elementarzelle mit Schwefelionen an den Ecken und den Punktlagen *e*, *h* und *j* für eine mögliche Besetzung durch Silberionen dargestellt.

Im Mittelpunkt der Würfelfläche befindet sich eine *e*-Punktlage mit je vier benachbarten *h*- und *j*-Punktlagen in der gleichen Ebene. Zwei Schwefelionen befinden sich im Abstand $a/2$ über und unter der Zeichenebene auf der Senkrechten durch die *e*-Punktlage in der Flächenmitte. Außerdem zeigt Abb. 1 *e*-Punktlagen auf den Kantenmitten mit gleichen Koordinationsverhältnissen, wobei jedoch die nächstbenachbarten *h*- und *j*-Punktlagen in Ebenen senkrecht zur Zeichenebene liegen.

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß bei Besetzung einer *e*-Punktlage mit einem Silberion mit dem Radius 1,13 Å keine Besetzung der nächstbenachbarten Punktlagen *h* und *j* möglich ist. Umgekehrt ist keine Besetzung der Punktlage *e* möglich, falls ein Ag^+-Ion sich auf einer der nächstbenachbarten Punktlagen *h* oder *j* befindet. An sich schließen die üblichen GOLDSCHMIDT-Radien ($r_{Ag^+} = 1{,}13$ Å; $r_{S^{2-}} = 1{,}74$ Å) eine Besetzung von *e*-Punktlagen überhaupt aus; doch

ist angesichts des Näherungscharakters von Ionenradien speziell in einem Kristall mit erheblichem nichtpolaren Bindungsanteil der Ausschluß von Ag^+-Ionen in e-Punktlagen keineswegs als streng zu nehmen. Wesentlich bleibt, daß der Bereich einer e-Punktlage mit den zugehörigen nächstbenachbarten h- und j-Punktlagen höchstens einfach mit einem Ag^+-Ion besetzt werden kann. Einen solchen Bereich

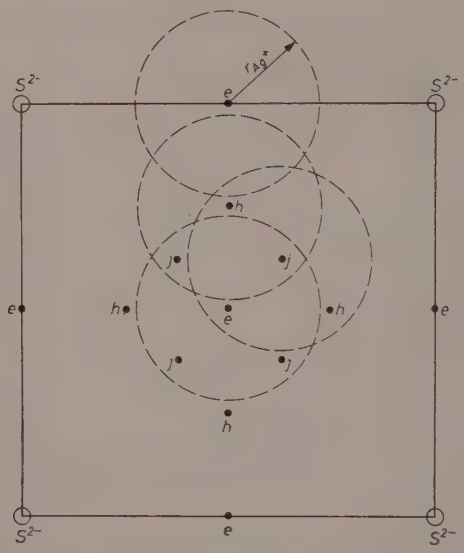


Abb. 1. Würfelfläche einer Elementarzelle von α-Ag_2S mit S^{2-}-Ionen an den Ecken und den Punktlagen e, h und j für die Ag^+-Ionen, die jedoch nicht unabhängig voneinander zu besetzen sind

wollen wir darum als Elementarbereich bezeichnen. Pro Elementarzelle gibt es sechs Elementarbereiche, von denen im Mittel vier besetzt sind. Jeder Elementarbereich hat vier andere Elementarbereiche als nächste Nachbarn. Eine h-Punktlage gehört jeweils zu zwei Elementarbereichen. Es ist darum denkbar, daß zwei nicht benachbarte h-Punktlagen desselben Elementarbereichs gleichzeitig von je einem Ag^+-Ion besetzt sind, wobei jedes Ag^+-Ion natürlich nur zur Hälfte in den Elementarbereich hineinragt.

Trotz der großen Zahl von 42 Punktlagen für die Unterbringung einer mittleren Zahl von 4 Ag^+-Ionen pro Elementarzelle ist daher die Diffusion der Ag^+-Ionen nicht als „random walk" ohne Korrelation,

sondern stattdessen als Wanderung zwischen Elementarbereichen zu beschreiben, von denen im wesentlichen $^2/_3$ einfach besetzt und $^1/_3$ unbesetzt sind. Im Hinblick auf den hohen Bruchteil an unbesetzten Elementarbereichen sind die speziellen Ansätze zur Berechnung des Korrelationsfaktors f für Leerstellenwanderung nur näherungsweise benutzbar, dürften aber doch den wesentlichen Sachverhalt wiedergeben.

Nach COMPAAN und HAVEN[4] ist der Korrelationsfaktor f in erster Näherung für Leerstellendiffusion:

$$f \approx 1 - 2/z, \tag{1}$$

wobei z die Anzahl der nächsten Nachbarn bedeutet. Da jeder Elementarbereich im α-Ag_2S vier andere Elementarbereiche als nächste Nachbarn hat, folgt für α-Ag_2S:

$$f \approx 0{,}5. \tag{2}$$

Eine genauere Berechnung von f erscheint im Augenblick nicht sinnvoll, da man außer der hohen Leerstellenkonzentration ($^1/_3$ der Elementarbereiche sind unbesetzt) noch Feinheiten berücksichtigen müßte, die durch das Vorhandensein der h- und j-Punktlagen hinzukommen. Der Wert von $f \approx 0{,}5$ dürfte jedoch eine erste Näherung darstellen und dieser Wert stimmt mit dem experimentell ermittelten in Anbetracht der noch vorhandenen Unsicherheiten (D^*_{Ag} und die Silberionenteilleitfähigkeit sind von verschiedenen Autoren gemessen!) gut überein.

Herrn Professor C. WAGNER möchte ich für Diskussionen und Anregungen bei dieser Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen.

E. RICKERT

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

Buchbesprechungen

Einführung in die theoretische organische Chemie. Von HEINZ A. STAAB. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959. XII + 760 Seiten mit 94 Abbildungen und 80 Tabellen. Preis DM 46,—.

Die theoretische organische Chemie ist während der letzten Jahrzehnte in Deutschland zweifellos vernachlässigt worden. Während sie insbesondere in England und in USA intensiv betrieben wird, gibt es bei uns kaum Lehrstühle dafür. Darüber hinaus existierte bisher kein einziges Buch in deutscher Sprache, das diesen Gegenstand vollständig und nach modernen Gesichtspunkten behandelt hätte. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß diese Lücke nun endlich ausgefüllt worden ist.

Dabei ist nur das erste Kapitel (161 Seiten) unmittelbar der Theorie der chemischen Bindung gewidmet, so daß auf verhältnismäßig engem Raum nur die Grundprinzipien der bisherigen quantenmechanischen Näherungsmethoden und deren Ergebnisse dargestellt sind. Diese Darstellung ist aber überaus kritisch und berücksichtigt selbst die neuesten Entwicklungen der Theorie, so daß sie dem daran interessierten Leser auch ein tieferes Eindringen ermöglicht. So ist z. B. der überaus wichtige Begriff des „alternierenden Kohlenwasserstoffs" deutlich herausgestellt und die lange Zeit übliche Überschätzung des Einflusses der Konjugation auf die Bindungsabstände zugunsten der Wirkung der Hybridisierung richtiggestellt worden.

Das folgende Kapitel (366 Seiten) behandelt die physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen nebst den Methoden zu ihrer Messung. Neben den geläufigeren Methoden sind insbesondere die moderneren, wie die der Mikrowellenspektroskopie und der elektronen- und kernmagnetischen Resonanzspektroskopie ausführlich berücksichtigt. Die Diskussion der einzelnen Eigenschaften erfolgt in enger Verbindung mit dem vorangehenden Kapitel und führt so zu einer wesentlichen Vertiefung der theoretischen Grundlagen.

Die weiteren Kapitel über inner- und zwischenmolekulare Wechselwirkungen sowie über Säuren- chemischen und Basengleichgewichte stellen schließlich die Beziehung zu den eigentlichen Eigenschaften her. Die hier untergebrachte Darstellung der induktiven und mesomeren Wirkungen berücksichtigt die neuesten experimentellen und theoretischen Ergebnisse einschließlich derjenigen der Kernresonanzspektroskopie. Die HAMMETTschen Ansätze zur quantitativen Erfassung der Substituentenwirkungen auf Reaktionsgeschwindigkeiten und Gleichgewichte sind entsprechend ihrer Bedeutung ausführlich dargestellt. Bemerkenswert ist

auch die überaus kritische Behandlung der Hyperkonjugation, die von anderen Autoren gern als „Erklärung" für unverstandene Effekte herangezogen wird.

Das vorliegende Buch enthält in wohlabgewogener Darstellung praktisch alles, was der moderne organische Chemiker an theoretischem Rüstzeug und an Kenntnis physikalischer Methoden haben sollte. Aber auch der Physikochemiker kann vieles daraus erlernen, vor allem wenn er die reichlich vorhandenen Literaturzitate (über 1300) zum weiteren Eindringen in den Stoff benutzt. Gegenüber diesen Vorzügen fallen die geringfügigen Einwendungen, die man vielleicht gegen einzelne Punkte der Darstellung machen könnte, nicht ins Gewicht. Wir dürfen glücklich sein, daß wir endlich ein solches Buch in deutscher Sprache besitzen. *Th. Förster*

Ultracentrifugation in Biochemistry. Von Howard K. Schachman. Academic Press, New York and London. Preis $ 8.80.

Seit dem Erscheinen des klassischen Werkes über die Ultrazentrifuge von Svedberg und Petersen (1940) ist die technische Weiterentwicklung der Ultrazentrifuge und die daraus folgenden Anwendungsmöglichkeiten in der Forschung nur in kurzen Berichten durch verschiedene Autoren gewürdigt worden.

Auch das vorliegende Werk ist in diesem Sinne geschrieben und beschränkt sich auf die Schilderung des neuesten Typs, der elektrisch betriebenen Ultrazentrifuge, die heute allen anderen Typen zahlenmäßig überlegen ist. Die bisher bekannten technischen Kriterien der Ultrazentrifuge werden vom Verfasser für diesen neuen Typ eingehend in einem Kapitel besprochen. Der Entwicklung und Verfeinerung der Methodik zur Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit und des Sedimentationsgleichgewichts sind vier weitere Kapitel gewidmet. Die übersichtliche mathematische Behandlung der einzelnen Probleme gibt dem Buch den Charakter eines Leitfadens, insbesondere für das Arbeiten mit der elektrisch betriebenen Ultrazentrifuge.

Es ist wohl bedauerlich, daß der Verfasser es unterlassen hat, eine größere Zahl von Anwendungsbeispielen zu geben und diese näher zu diskutieren. Trotzdem kann dieses Buch eine wertvolle Ergänzung des klassischen Werkes von Svedberg und Petersen darstellen. *F. A. Anderer*

Grundlagen der Physikalischen Chemie. Von R. Brdička. XXVI und 934 Seiten, 17 × 23 cm. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1958. DM 44,40.

Es ist für einen Chemiker und Physikochemiker immer bedeutsam, wenn ein neues Lehrbuch für physikalische Chemie erschienen ist. Um bei seiner Beurteilung einen möglichst objektiven Maßstab anzulegen, erscheint es zweckmäßig, nicht von den historischen Namen Physik und Chemie auszugehen, weil deren Abgrenzung heute durchaus nicht mehr ohne weiteres klar ist. Beispielsweise wurde vor einiger Zeit eine Tagung über „Kernchemie" mit ungefähr denselben Vorträgen gehalten, die man später bei einer Tagung über „Kernphysik" wiederfand. Jeder Fachmann könnte, bei Vermeidung von unangebrachtem Fachegoismus, beliebig viel Beispiele anfügen. Erheblich geeigneter

ist es, wenn man von der gemeinsamen Basis und dem Ziel von Unterricht und Forschung der Physik und Chemie, von den *Baustufen der Materie*, den Elementarteilchen, Atomkernen, Atomen, Molekeln, Molekelverbänden = Phasen, Mehrphasensystemen, ihren Zuständen und Zustandsänderungen und von den entsprechenden *Umwandlungsstufen der Materie* ausgeht. Zu ihrer empirischen qualitativen und quantitativen Erforschung dienen bekanntlich die an ihnen meßbaren Grundgrößen, insbesondere Länge, Zeit, Masse, Ladung und die davon abgeleiteten Größen, insbesondere die Energie; diese Größen werden bekanntlich, nach den verschiedenen Energiearten gegliedert, üblicherweise in der Grundvorlesung „Experimentalphysik" zusammenfassend dargestellt. Die hierauf fußenden Erkenntnisse über die einzelnen Baustufen und Umwandlungsstufen der Materie bilden einzelne Teilwissenschaften bei der vertieften Weiterbildung. Die Molekelumwandlungen in Phasensystemen stellen seit langem das Arbeitsgebiet der klassischen Chemie dar. Jeder Chemiker braucht aber für seine erfolgreiche Arbeit einerseits einen gewissen Gesamtüberblick über die Bau- und Umwandlungsstufen der Materie, der ihm zweckmäßigerweise in einer Grundvorlesung „Physikalische Chemie" geboten wird. Andererseits muß er aber auch mehr oder weniger die bei seinen stöchiometrischen Reaktionen auftretenden spezifischen Energiearten mit berücksichtigen, also Teilgebiete, die ihm in den physikalisch-chemischen Spezialgebieten der „Chemische Thermodynamik", „Thermochemie", „Elektrochemie", „Photochemie", „Magnetochemie" geboten werden.

Hält man sich eine solche Skizze eines erprobten Idealbildes des physikalisch-chemischen Unterrichts vor Augen, dann kann man anerkennen, daß das neue Lehrbuch der physikalischen Chemie von Brdička im großen und ganzen den Anforderungen gerecht wird. Dies geht aus nachstehender Auswahl aufeinander folgender Kapitelüberschriften und Teilthemen hervor: I: Atomtheorie (Anfänge, Atomkern und Umwandlungen, Atome). II: Chemische Bindung (Molekel). III: Aggregatzustände der Materie (Ideales Gas, reales Gas, Flüssigkeit, fester Körper, Kristall). IV: Lösungen. V: Chemische Energetik (Thermochemie, Thermodynamik). VI: Gleichgewichtszustände (homogen, heterogen, Phasengleichgewichte, Phasengrenzen). VII: Elektrolyte. VIII: Elektrochemie. IX: Reaktionskinetik. X: Kolloide Systeme. XI: Materie und Strahlung.

In diesem Rahmen, den ausgewählten Stichworten entsprechend, wird ein großes Tatsachenmaterial für den Unterricht der Chemiker und Physikochemiker zusammengestellt, ohne daß zu hohe Anforderungen an Mathematik zu erfüllen sind. Dabei werden auch moderne Gebiete, wie Atomkernreaktoren, gestreift. Bei der Nomenklatur wird Gebrauch von JUPAC-Empfehlungen gemacht.

Im einzelnen bleiben natürlich, wie meist in solchen Fällen, manche Wünsche unerfüllt. So würde man es wohl lieber sehen, wenn im Kapitel IV: Lösungen (Seite 278—297) unmittelbar auch die erst später, Seite 404—436, in Kapitel VI unter Gleichgewichtszuständen behandelten Aussagen über Henrysches Gesetz, Destillation und anderes gebracht würden. Durch konsequente Zusammenstellung der Kenntnisse über die materiellen Objekte, als Hauptein-

teilungsgesichtspunkt, könnte man manche straffere Darstellung erreichen. Das Kapitel VII: Elektrolyte dürfte durch Beschränkung auf die Aussagen über entsprechende einzelne Mischphasen gewinnen, während die Elektrolyse doch wohl besser bei den stromdurchflossenen Elektroden im Kapitel VII: Elektrochemie zu erörtern wäre. Eine systematische Darstellung der Elektrochemie kann übrigens mit Nutzen die einzelnen Elektroden vor den galvanischen Zellen bringen. Dabei läßt sich vieles aus den Nomenklaturvorschlägen des internationalen Komitees für elektrochemische Thermodynamik und Kinetik im Unterricht verwenden. Es wäre wohl auch nicht überflüssig, wenn einige Grundgesichtspunkte über die Darstellung von Größen und von Beziehungen zwischen Größen in einer für den Chemiker und Physikochemiker geeigneten Übersicht gebracht würden, aus denen sich dann z. B. die bewährten Begriffe über Stoffmenge und abgeleitete Stoffbegriffe zwanglos ergeben.

Ungeachtet derartiger Verbesserungsmöglichkeiten ist das Lehrbuch von Brdička zu empfehlen, zumal sein mäßiger Preis einer Verbreitung entgegenkommt.

E. Lange, Erlangen

Berichtigungen

Zur Veröffentlichung: „Über Molekulargewichtsverteilung, die bei schnellen Polymerisationsreaktionen ohne Kettenabbruch auftreten" von R. V. Figini und G. V. Schulz [diese Zeitschrift **23** (1960) 233—256]:

Auf den Seiten 241 und 242 wurden bei den Korrekturarbeiten die Unterschriften der Abb. 2 und 4 vertauscht. Die Unterschriften müssen richtig heißen:

Abb. 2. Uneinheitlichkeit der Primärverteilung nach Gl. (22) unter Verwendung von Gln. (20) und (21)

Abb. 4. Gewichtsdurchschnitt des Polymerisationsgrades in der Primärverteilung nach Gl. (21)

Zu der Abhandlung: „Zur Theorie der Elektrophorese" von E. Proksch [diese Zeitschrift **23** (1960) 426—439]:

Auf Seite 435, Zeile 7 von unten muß es heißen:

$$K/(K + \sqrt{K'c'})$$

und nicht $K/(K + K'c')$.

Autorenregister von Band 24

Beck, F., s. Gerischer, H.

Bielański, A., Dereń, J., Haber, J., und Słoczyński, J., Die elektrische Leitfähigkeit des *NiO*-Katalysators während der Oxydation von *CO* zu CO_2. 345.

Block, J., und Kral, H., Die Wirkung elektrischer Felder auf den katalytischen Zerfall der Ameisensäure. 66.

Briegleb, G., und Czekalla, J., Die Intensität von Elektronenüberführungsbanden in Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen. 37.

— und Delle, H., Reflexionsspektroskopische Untersuchungen an Komplexisomeren. 359.

Bulang, W., Groth, W., Jordan, I., Kolbe, W., Nann, E., und Welge, K. H., Über das Trennpotential thermisch gesteuerter Gegenstrom-Gaszentrifugen. II. Unsymmetrischer Trennprozeß. 249.

Czekalla, J., s. Briegleb, G.

Delle, H., s. Briegleb, G.

Dereń, J., s. Bielański, A., Haber J., und Słoczyński, J.

Eischens, R. P., s. Pliskin, W. A.

Engelmann, E., s. Martin, H., und Meise, W.

Gebhardt, G., s. Schwabe, K.

Gentsch, H., Analyse der Restgase über im Ultrahochvakuum aufgedampften Metallfilmen mit Hilfe des Omegatrons. 55.

Gerischer, H., und Beck, F., Über den Anteil der Defektelektronen an der anodischen Auflösung von Germanium. 378.

Groth, W., s. Bulang, W., Jordan, I., Kolbe, W., Nann, E., und Welge, K. H.

Haber, J., s. Bielański, A., Dereń, J., und Słoczyński, J.

Hoffmann, W., und Seemann, F. W., Die Oberflächenspannung von Schwefelsäure-Wasser-Gemischen im Temperaturbereich von 15 bis 25 °C. 300.

Hooge, F. N., Relation between Electronegativity and Energy Bandgap. 275.

Inagaki, H., s. Schulz, G. V., und Kirste, R.

Jordan, I., s. Bulang, W., Groth, W., Kolbe, W., Nann, E., und Welge, K. H.

Killmann, E., s. Schwab, G.-M.

Kirste, R., s. Schulz, G. V., und Inagaki, H.

Kling, O., s. Schläfer, H. L., Mähler, L., und Opitz, H. P.

Kolbe, W., s. Bulang, W., Groth, W., Jordan, I., Nann, E., und Welge, K. H.

Kral, H., s. Block, J.

KREUTZBERGER, A., Infrarot-Untersuchungen zur Struktur der Kondensationsprodukte und Salze von Amidinen. 368.

KÜSSNER, A., und WICKE, E., Eine Palladium-Membran als Wasserstoff-Diffusionsanode. 152.

MÄHLER, L., s. SCHLÄFER, H. L., KLING, O., und OPITZ, H. P.

MARTIN, H., MEISE, W., und ENGELMANN, E., Über die Kinetik der Reaktion des Dichlormonoxyds mit Stickstoffdioxyd in der Gasphase und im flüssigen Kondensat. 285.

MATEJEC, R., Untersuchungen über den Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit und der Photoleitfähigkeit organischer Farbstoffe (Photographische Sensibilisierungs- und Desensibilisierungsfarbstoffe). 24.

MEISE, W., s. MARTIN, H., und ENGELMANN, E.

MÜNSTER, A., und SAGEL, K., Über die Atomanordnung in festem Zustand des Systems Aluminium—Zink. 217.

NANN, E., s. BULANG, W., GROTH, W., JORDAN, I., KOLBE, W., und WELGE, K. H.

NIKOLAISKI, E., Über die Oxydation von Titancarbid. 405.

OPITZ, H. P., s. SCHLÄFER, H. L., KLING, O., und MÄHLER, L.

PERKAMPUS, H.-H., Fluoreszenzmessungen an dünnen Filmen aromatischer Kohlenwasserstoffe. 1

PETER, S., und REINHARTZ, K., Das Phasengleichgewicht in den Systemen H_2-*n*-Heptan, H_2-Methylcyclohexan und H_2-2,2,4-Trimethylpentan bei höheren Drucken und Temperaturen. 103.

PLISKIN, W. A., and EISCHENS, R. P., Infrared Spectra of Hydrogen and Deuterium Chemisorbed on Platinum. 11.

PREDEL, B., Die Zustandsbilder Gallium—Wismut und Gallium—Quecksilber, Vergleich der Koexistenzkurven mit den Theorien der Entmischung. 206.

REINHARTZ, K., s. PETER, S.

RICKERT, H., Zur Fehlordnung in Silbersulfid. 418.

ROHR, F. J., s. SCHÄFER, K.

SAGEL, K., s. MÜNSTER, A.

SALOOJA, K. C., The Role of Peroxides in the Combustion of Hydrocarbons: Effect of di-*t*-Butyl Peroxyde on the Different Pre-Flame Stages of Methylcyclohexane and Benzene. 337.

SCHÄFER, K., und ROHR, F. J., Kalorische Untersuchungen an Mischungen von Aceton mit Normal-Kohlenwasserstoffen. 130.

SCHLÄFER, H. L., KLING, O., MÄHLER, L., und OPITZ, H. P., Kinetische Untersuchungen an Chrom(III)-Komplexen. 5. Kinetik und Mechanismus der Aquotisierung des Äthylendiamindioxalato-Chrom(III)-Komplexions in wäßriger perchlorsaurer Lösung. 307.

SCHMIDT, H., Das thermodynamische Verhalten des flüssigen Systems *Ar—Kr*. 265.

SCHNEIDER, G., Verdampfungsgleichgewichte in Kohlenwasserstoff—Anilin-Systemen. 165.

SCHULZ, G. V., INAGAKI, H., und KIRSTE, R., Zur phänomenologischen und statistischen Thermodynamik von Polymerlösungen. 390.

SCHWAB, G.-M., und KILLMANN, E., Zum Mechanismus des Wasserstoff-Deuterium-Austausches an Nickel. 119.

SCHWABE, K., und GEBHARDT, G., Beiträge zur Kinetik und zum Mechanismus der additiven Dunkelchlorierung des Benzols. 87.

SEEMANN, F. W., s. HOFFMANN, W.

SŁOCZYŃSKI, J., s. BIELAŃSKI, A., DEREŃ, J., und HABER, J.

STREHLOW, H., Der Einfluß von Wasser auf die Äquivalentleitfähigkeit von *HCl* in Methanol. 240.

WEDLER, G., Elektronische Wechselwirkung und Adsorptionswärme bei der Chemisorption von Gasen an aufgedampften Metallfilmen. I. Adiabatisches Kalorimeter zur gleichzeitigen Messung von Adsorptionswärme und Filmwiderstand. 73.

WELGE, K. H., s. BULANG, W., GROTH, W., JORDAN, I., KOLBE, W., und NANN, E.

WICKE, E., s. KÜSSNER, A.

WITTWER, A., s. ZANKER, V.

ZANKER, V., und WITTWER, A., Tieftemperaturabsorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektren der Monohydroxyacridine, ein Beitrag zu deren Tautomerie und zum Bindungsproblem des Acridons und 9-Aminoacridins. 183.